

Beschreibung

Mittel zur Anwendung auf der Haut und/oder dem Haar enthaltend 4-fach substituierte Cyclohexen-Verbindungen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Anwendung auf der Haut und/oder dem Haar, insbesondere zur Steigerung der Hautbräunung sowie der Melanin-Synthese in der Haut oder dem Haar. Insbesondere umfasst die Erfindung kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend 4-fach substituierte Cyclohexen-
10 Verbindungen. Die Verwendung der Zubereitungen führt zur Induktion und Intensivierung der Bräunungsmechanismen der Haut, zur Intensivierung der Haarfarbe und damit auch zu einer Steigerung des Haut- oder Haareigenschutzes.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist
15 allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der so genannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem so genannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen auf der Haut.

20

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoësäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

25

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den so genannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, dass UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die
30 Haut vorzeitig altern lässt, und dass sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluss der UVB-Strahlung kann durch UV-A-Strahlung verstärkt werden.

UVA-Strahlung kann ferner Hautschädigungen hervorrufen, indem u. a. das hauteigene
35 Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur

Faltenbildung. Diese Art der Faltenbildung wird auch als lichtbedingte Hautalterung bezeichnet. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, dass offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht hervorgerufen werden.

5

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Auch Singulett-Sauerstoff, ein nicht radikalisch angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls. Derartige Vorgänge sind über oxidative Schädigung verschiedener Hautstrukturen ganz wesentlich an der lichtbedingten Hautalterung (u. a. Faltenbildung) beteiligt.

20 Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, dass auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Die Pigmentierung der menschlichen Haut wird im wesentlichen durch die Gegenwart von Melanin bewirkt. Melanin und dessen Abbauprodukte (Melanoide), Carotin, der Durchblutungsgrad sowie die Beschaffenheit und Dicke des stratum corneum und andere Hautschichten lassen Hautfarbtöne von praktisch weiß (bei verringerter Füllung oder bei Fehlen der Blutgefäße) oder gelblich über hellbraun-rötlich, bläulich bis braun verschiedener Nuancen und schließlich beinahe schwarz erscheinen. Die einzelnen Hautregionen zeigen aufgrund unterschiedlicher Melanin-Mengen unterschiedliche Tiefe der Farbtönung.

Das natürliche Melanin schützt die Haut vor eindringender UV-Strahlung. Die Anzahl der in den Melanocyten produzierten Melanin-Granula entscheidet über Hell- oder Dunkelhäutigkeit. Bei starker Pigmentierung (z.B. bei Farbigen, aber auch bei Hellhäu-

tigen nach längerer UV-Bestrahlung) ist Melanin auch im stratum spinosum und sogar im stratum corneum festzustellen. Es schwächt die UV-Strahlung um bis zu ca. 90%, bevor diese das Corium erreicht.

5 Melanozyten enthalten als charakteristische Zellorganellen Melanosomen, in denen das Melanin gebildet wird. Unter anderem bei Anregung durch UV-Strahlung wird verstärkt Melanin gebildet. Dieses wird über die lebenden Schichten der Epidermis (Keratinocyten) letztlich in die Hornschicht (Corneozyten) transportiert und ruft die mehr oder weniger ausgeprägte bräunliche bis braun-schwarze Hautfarbe hervor. Melanin
10 wird als Endstufe eines oxidativen Prozesses gebildet, in welchem Tyrosin unter Mitwirkung der Enzyms Tyrosinase über mehrere Zwischenstufen zu den braun bis braun-schwarzen Eumelaninen (DHICA- und DHI-Melanin) bzw. unter Beteiligung von schwefelhaltigen Verbindungen zum rötlichen Phäomelanin umgewandelt. DHICA- und DHI-Melanin entstehen über die gemeinsamen Zwischenstufen Dopachinon und
15 Dopachrom. Letzteres wird, teilweise unter Beteiligung weiterer Enzyme, entweder in Indol-5,6-Chinon-Carbonsäure oder in Indol-5,6-Chinon umgesetzt, woraus die beiden genannten Eumelanine entstehen. Die Entstehung von Phäomelanin läuft unter anderem über die Zwischenprodukte Dopachinon und Cysteinylidopa.

20 Neben verschiedenen Funktionen des hauteigenen Melanins, wie beispielsweise "Entgiftung"/Bindung von toxischen Substanzen/Pharmaka usw., ist die Funktion von Melanin als natürlicher UV-Filter zum Schutz vor schädigenden UV-Strahlen sowie die Antioxidansfunktion von Melanin als Schutz vor reaktiven Sauerstoffspezies (oxidativem Stress), die unter anderem durch Sonnenstrahlung auftreten können, für die Haut sehr
25 wichtig. Dies auch in Bezug auf die Homöostase, Vermeidung von Hautalterung, Vermeidung von Sonnenbrand usw. Somit sollte sich nicht nur ein kosmetischer Nutzen im Sinne einer verstärkte Bräunung durch die gesteigerte Melanin-Synthese in der Haut nach topischer Applikation von die Melanogenese steigernden Verbindungen ergeben sondern auch ein zusätzlicher Schutz durch die verschiedenen Schutzleistungen von
30 Melanin.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Mittel, insbesondere eine kosmetische oder dermatologische Zubereitung, zur Verfügung zu stellen, die die natürliche Bräunung der Haut durch gesteigerte Melanin-Synthese verstärkt und
35 gleichzeitig zu einem gesteigerten Hauteigenschutz führt.

Je nach Lichtempfindlichkeit werden in der Regel folgende Hauttypen unterschieden:

Hauttyp I bräunt nie, bekommt immer einen Sonnenbrand.

Hauttyp II bräunt kaum, bekommt leicht einen Sonnenbrand.

5 Hauttyp III bräunt durchschnittlich gut.

Hauttyp IV bräunt leicht und anhaltend, bekommt fast nie Sonnenbrand.

Hauttyp V dunkle, oft fast schwarze Haut, bekommt nie Sonnenbrand.

10 Die natürliche Abschirmung der schädlichen UV-Strahlung ist ein handfester Vorteil der natürlichen Hautbräunung. Seit einigen Jahrzehnten gilt darüber hinaus eine „gesunde“ Hautfarbe als Zeichen von insbesondere sportlicher Aktivität und wird daher von einer breiten Verbraucherschicht als erstrebenswert erachtet. Vertreter der Hauttypen I und II, die sich einer solchen Hauttönung erfreuen wollen, sind daher ohnehin auf selbstbräunende Präparate angewiesen. Aber auch Vertreter des Hauttyps III, die sich
15 nicht allzu sehr den Risiken des Sonnenbades aussetzen und trotzdem gebräunt aussehen wollen, sind dankbare Zielgruppen für selbstbräunende Zubereitungen.

Die einfachste Art und Weise, seiner Haut einen braunen Farbton zu verleihen, ist das Auftragen entsprechend gefärbter Schminken oder Make-up-Präparate. Allerdings wer-
20 den selbstverständlich nur solche Körperpartien angefärbt, die von den farbigen Präparaten überdeckt werden. Mit Hilfe abwaschbarer Make-up-Präparate kann eine leichte Hauttönung erzielt werden (z.B. Extrakte aus frischen grünen Walnussschalen, Henna). Ein Nachteil der Schminken ist deshalb die zeitraubende Prozedur des Auftragens. Ferner nachteilig ist, dass sie stark auf Textilien wie Hemdkragen oder Blusen abfärben.
25 Darüber hinaus können die verschiedenen Farbstoffe unterschiedliche allergene Potenz aufweisen und sogar hautirritierend wirken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher auch, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile von Schmink-Bräunungszubereitungen nicht aufweisen.

30

Künstliche Hautbräunung lässt sich auf kosmetischem bzw. medizinischem Wege bewirken, wobei im wesentlichen folgende Ansätze eine Rolle spielen:

Durch regelmäßige Einnahme von Carotin-Präparaten wird Carotin im Unterhaut-
35 Fettgewebe gespeichert, die Haut färbt sich allmählich orange bis gelbbraun.

Die Anfärbung kann auch auf dem Wege der chemischen Veränderung der Hornschicht der Haut mit so genannten selbstbräunenden Zubereitungen erfolgen. Wichtigster Wirkstoff ist das Dihydroxyaceton (DHA). Die auf diese Weise erzielte Hautbräunung ist nicht abwaschbar und wird erst mit der normalen Abschuppung der Haut (nach ca. 10–15 Tagen) entfernt. Dihydroxyaceton kann als Ketotriose bezeichnet werden und reagiert als reduzierender Zucker mit den Aminosäuren der Haut bzw. den freien Amino- und Imino-Gruppen des Keratins über eine Reihe von Zwischenstufen im Sinne einer Maillard-Reaktion zu braungefärbten Stoffen, so genannten Melanoiden, welche gelegentlich auch Melanoidine genannt werden.

Ein besonderer Nachteil der Bräunung mit Dihydroxyaceton liegt darin, dass die mit ihm gebräunte Haut im Gegensatz zu „sonnengebräunter“ Haut nicht gegen Sonnenbrand geschützt ist.

Ein weiterer Nachteil von Dihydroxyaceton besteht darin, dass es, insbesondere unter dem Einfluss ultravioletter Strahlung, wenn auch in meist geringen Mengen, Formaldehyd abspaltet. Es war daher ein dringender Bedarf Wege aufzuweisen, auf welchen der Zersetzung von Dihydroxyaceton wirksam begegnet werden kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Alternativen zu DHA als Selbstbräunungsmittel zu finden, die keine nachteiligen Eigenschaften aufweisen wie sie bei DHA bekannt sind.

Die Anfärbung durch Selbstbräuner erfolgt ohne Sonnenlichteinwirkung. Im Gegensatz dazu werden auch so genannte „Pre-Tan-Produkte“ oder „Tan-Promoter“ angeboten, die vor der Sonnenbestrahlung aufgetragen werden müssen. In der Sonne tritt dann eine Vergilbung dieser Zubereitungen ein, die zu einer leichten Braungelb-Färbung der Oberhaut führen soll, welche die „Sonnenbräune“ zusätzlich verstärkt.

US 5093360 beschreibt kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, die Retinal (Vitamin A aldehyd) und/oder deren Derivate enthalten. Retinal oder deren Derivate werden darin in Kombination mit aktiven Agentien oder als Additive in verschiedenen Zubereitungen eingesetzt, um dermatologische Fehlsteuerungen zu beheben. Neben der Behandlung von Akne werden u.a. auch Tanning-Zubereitungen genannt, die neben den Tanning-Agentien als Zusatz Retinal oder deren Derivate enthalten.

Ein Hinweis, dass Retinal oder deren Derivate alleine einen Effekt auf die Hautbräunung ausübt, wird nicht gegeben.

Eine weitere, von UV-Licht ebenfalls völlig unabhängige Art der künstlichen Bräunung kann durch die Hormone herbeigeführt werden, die im Körper auch infolge (natürlicher) UV-Bestrahlung üblicherweise freigesetzt werden und die Melanozyten letztlich zur Melanin-Synthese anregen. Zu nennen wären in diesem Zusammenhang beispielsweise

5 Abkömmlinge von Proopiomelanocortin (POMC) wie α MSH und synthetische Varianten (wie NDP), die zum Teil weitaus höhere Aktivität als das natürliche α MSH aufweisen. Zwar kann durch diese Hormone grundsätzlich eine Bräunung herbeigeführt werden, jedoch verbietet sich ihr Einsatz in Kosmetika, da es sich eindeutig um pharmakologisch wirkende Substanzen (Hormone) handelt, welche nicht ohne medizinische Indikation

10 breit eingesetzt werden sollten.

Den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelfen, war ebenso Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

15 In der Kosmetik ist neben der Hautgesundheit und der Hautpflege auch die Haarpflege ein äußerst intensiv erforschter Bereich.

Haar ist das aus Horn bestehende, fadenförmige, fast universelle (an Handflächen, Fußsohlen, Streckseiten der Zehen-, Fingerendglieder fehlende) Hautanhangsgebilde; unterschieden als Langhaar (die Kopf-, Bart-, Achsel-, Schamhaare = Capilli, Barba,

20 Hirci bzw. Pubes; beim Mann auch Brusthaar), Kurz-, Borstenhaar (Supercilia, Cilia, Vibrissae, Tragi) und Wollhaar (Lanugo, Velushaar). Der Aufbau all dieser Haare ist im groben und ganzen ähnlich: zentral das Haarmark (aus Epithelzellen mit eosinophilen Hornsubstanzkörnchen = Trichohyalin-Granula), umgeben von der Haarrinde (aus

25 verhornten Zellen; enthält Pigmente) und dem Haaroberhäutchen (Cuticula pili; kernlose Epidermisschicht) sowie von Schichten der epithelialen und bindegewebigen Haarscheide.

Das Haar gliedert sich in den aus der Haut ragenden Haarschaft und die in die Unterhaut reichende, schräge Haarwurzel, deren Schichten etwa denen der Oberhaut entsprechen. Das verdickte untere Wurzelende, die Haarzwiebel, sitzt einem in sie hineinragenden, gefäßhaltigen Bindegewebszapfen, der Haarpapille, auf (beide als

30 Haarboden). Die Zwiebel ist in der Anfangs- (= Anagen-) phase, der sich zyklisch wiederholenden Haarbildung zwiebelartig geschichtet infolge ständiger Neubildung von

35 Zellen durch ihre papillennahe Schicht (Matrix), später dann geschlossen, kolbig, ganz

verhornt (Kolbenhaar) und wird schließlich, in der End- (= Telogen-) phase, durch ein neues Haar - ausgehend von einer sich neu bildenden Haarpapille - in Richtung Follikelöffnung verdrängt.

- 5 Verantwortlich für die persönliche Haarfarbe ist das Melanin. Gebildet wird das Melanin in den Melanozyten, Zellen, die in der Haarzwiebel assoziiert mit den Keratinozyten des Haarmarks vorkommen. Melanozyten enthalten als charakteristische Zellorganellen Melanosomen, in denen das Melanin gebildet wird. Dieses wird über die langen Dendriten der Melanozyten in die Keratinozyten der präkortikalen Matrix transferiert und
- 10 ruft die mehr oder weniger ausgeprägte blonde bis braun-schwarze Haarfarbe hervor. Melanin wird als Endstufe eines oxidativen Prozesses gebildet, in welchem Tyrosin unter Mitwirkung der Enzyms Tyrosinase über mehrere Zwischenstufen zu den braun bis braun-schwarzen Eumelaninen (DHICA- und DHI-Melanin) bzw. unter Beteiligung von schwefelhaltigen Verbindungen zum rötlichen Phäomelanin umgewandelt wird. DHICA-
- 15 und DHI-Melanin entstehen über die gemeinsamen Zwischenstufen Dopachinon und Dopachrom. Letzteres wird, teilweise unter Beteiligung weiterer Enzyme, entweder in Indol-5,6-Chinon-Carbonsäure oder in Indol-5,6-Chinon umgesetzt, woraus die beiden genannten Eumelanine entstehen. Die Entstehung von Phäomelanin läuft unter anderem über die Zwischenprodukte Dopachinon und Cysteinyl-dopa. Cystein wird
- 20 zusätzlich nötig, wenn das Phaeomelanin für blonde und rötliche Haare entstehen soll.

Das Eumelanin ist das Schwarz-Braun-Pigment. Es entscheidet hauptsächlich über die Farbtiefe des Haares. In braunem und schwarzem Haar kommt es in deutlich erkennbaren Körnchen vor.

25

Das Phaeomelanin ist das Rot-Pigment. Es ist verantwortlich für hellblonde, blonde und rote Haare. Dieses Melanin ist von seiner Struktur her sehr viel feiner und kleiner. Aus den verschiedenen Anteilen der Melanintypen entstehen die verschiedenen Haarfarben:

- Blondes Haar enthält wenig Eumelanin und viel Phaeomelanin.
- 30 • Dunkles Haar enthält viel Eumelanin und wenig Phaeomelanin.
- Rotes Haar hat ebenfalls wenig Eumelanin und sehr viel Phaeomelanin.
- Alle dazwischenliegenden Haarschattierungen entstehen aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der beiden Melanintypen.

Ablaufen kann der Pigmentbildungsprozeß nur, wenn genügend Tyrosinase zur Verfügung steht. Dieses Enzym wird mit zunehmendem Alter seltener gebildet. Das führt dann nach und nach zur grauen Haaren. Der Grund: mit wenig Tyrosinase wird auch immer weniger Tyrosin gebildet. So nimmt auch die Produktion von Melanin ab. Das
5 fehlende Melanin wird durch die Einlagerung von Luftbläschen ersetzt. Die Haare erscheinen grau.

Dieser Prozess ist in der Regel schleichend. Er beginnt an den Schläfen und weitet sich dann auf die gesamte Kopfbehaarung aus. Danach erwischt es den Bart und die
10 Augenbrauen. Zuletzt sind schließlich alle Haare des Körpers grau.

Medizinisch werden graue Haare als Canities bezeichnet. Es gibt verschiedene Möglichkeiten des Ergrauens. Vorzeitiges Ergrauen, ab dem 20 Lebensjahr, nennt sich auch Canities praecox.

15 Die Canities symptomatica, oder symptomatisches Ergrauen der Haare, kann verschiedene Ursachen haben. Dazu gehören:

- Perniziöse Anämie (Vitamin-B-Mangelanämie),
- schwere endokrinologische Störungen, z. B. bei Schilddrüsenerkrankungen.
- 20 • akute, fieberhafte Erkrankungen,
- Arzneimittelnebenwirkungen,
- Kosmetika,
- Metalle.

25 Die Färbung von Haaren, insbesondere von lebenden menschlichen Haaren, mit Hilfe natürlicher Farbstoffe, wie dies seit dem Altertum insbesondere für den Farbstoff Henna bekannt ist, und die seit Jahren zugunsten synthetischer Farbstoffe in den Hintergrund gedrängt wurden, bildet seit einigen Jahren den Gegenstand eines neuen Interesses. Nachteilig ist der durch Henna entstehende rote Farbton.

30 Mit zunehmendem Lebensalter nimmt die Melaninproduktion ab, die die Haarfarbe bewirkt: die Haare werden grau bzw. weiß. Es ist ein kosmetischer Wunsch bei einigen Verbrauchern, diesen Prozess umzukehren bzw. langsamer ablaufen zu lassen. Hierzu verwendet die kosmetische Industrie in einigen Ländern Bleiacetat, das giftig ist und
35 daher in der europäischen Kosmetikverordnung verboten ist. Dieses Bleiacetat wird

vorzugsweise als Lösung auf die Haare aufgebracht und verbleibt dort längere Zeit, ohne abgewaschen zu werden.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen
5 im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

10 Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

15 Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-
20 Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als
25 Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

30 Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248-250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264-267 (Oxidationsfarbstoffe),
35 sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der

Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

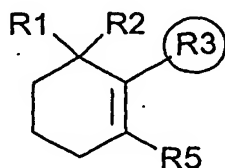
5 Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch im allgemeinen unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Des weiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von
10 Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, dass die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die selbständige Melaninproduktion der Haare zu verbessern, ohne jedoch auf Färbungsmitteln und insbesondere Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Mittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden dass ein Mittel nach Anspruch 1, insbesondere kosmetische oder dermatologische Zubereitungen nach einem der Ansprüche 3 bis 14 das gesamte Bündel an Aufgaben löst.

Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel. Des weiteren umfasst die Erfindung die Verwendung
25 derartiger Mittel sowie die erfindungsgemäßen Verbindungen als Mittel zur Steigerung der Hautbräune bzw. der Melaninsynthese in der Haut oder dem Haar.

Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, dass ein Mittel, bevorzugt kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, enthaltend eine oder
30 mehrere Verbindungen der Struktur

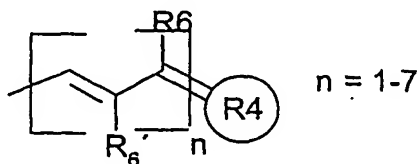


nachfolgend als 4-fach substituierte Cyclohexen-Verbindungen bezeichnet, die Aufgaben lösen.

Wobei die Reste

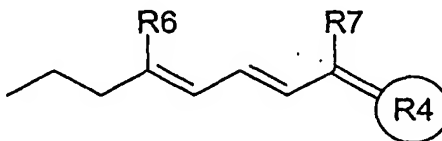
- R1, R2 und/oder R5 gewählt werden aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxy und/oder Carbonsäurealkylester mit Alkylresten gewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, bevorzugt ist Methyl;
- R3 gewählt wird aus der Gruppe der Verbindungsreste der Struktur (I) bis (XIX) mit

(I)



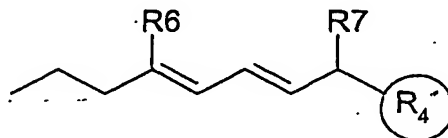
bevorzugt mit $n = 1$ oder 2 , $R4 = \text{Carbonylsauerstoff}$, $R6 = \text{Methyl}$ und $R6' = \text{Wasserstoff oder Methyl}$,

(II)



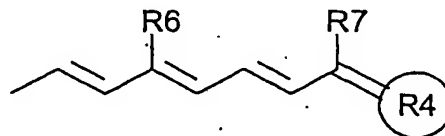
bevorzugt mit $R4 = \text{Carbonylsauerstoff}$, $R6$ und $R7 = \text{Methyl}$,

(III)



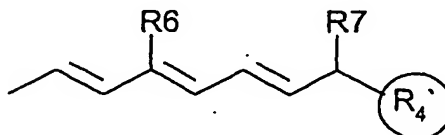
bevorzugt mit $R4 = \text{O-glycosyl}$, $R6$ und $R7 = \text{Methyl}$,

(IV)



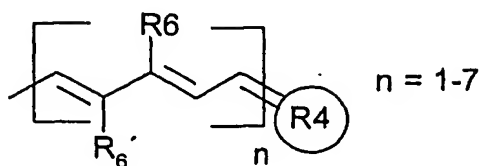
bevorzugt mit $R6$ und $R7 = \text{Methyl}$ und $R4 = \text{Carbonylsauerstoff}$,

(V)



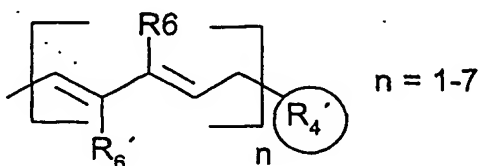
12

bevorzugt mit R6 und R7 = Methyl, R₄' = O-glycosyl,
(VI)



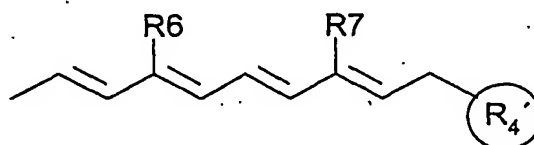
bevorzugt mit n = 1 oder 2, R4 = Carbonylsauerstoff, R6 = Methyl und R6' =
Wasserstoff oder Methyl,

(VII)



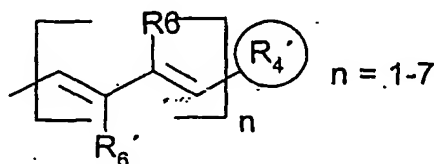
bevorzugt mit n = 1, 2 oder 3, R6 = Methyl und R6' = Wasserstoff oder Methyl
und R4' = O-glycosyl,

(VIII)



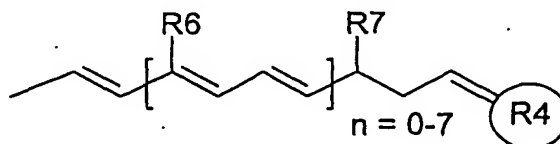
bevorzugt mit R6 und R7 = Methyl, R4' = O-glycosyl,

(IX)



bevorzugt mit n = 1, 2 oder 3, R6 = Methyl, R6' = Wasserstoff oder Methyl und
R4' = O-glycosyl,

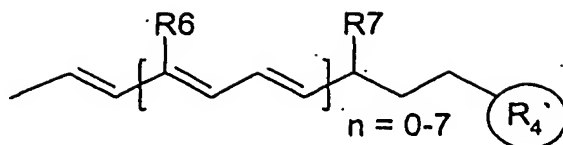
(X)



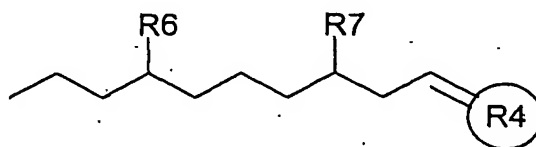
bevorzugt mit R6 und R7 = Methyl, n=0, 1, 2 oder 3 und R4 = Carbonylsauerstoff,

(XI)

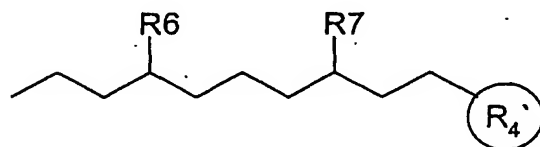
13



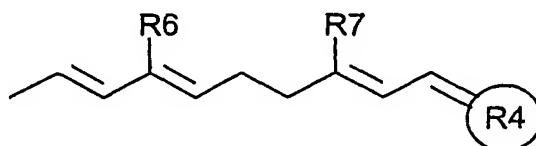
bevorzugt mit R_6 und R_7 = Methyl, $n = 0, 1, 2$ oder 3 und R_4 = O-glycosyl,
(XII)



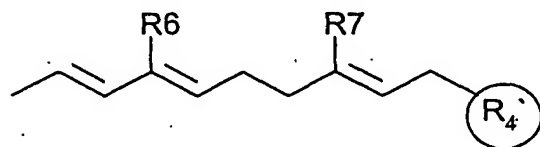
5 bevorzugt mit R_6 und R_7 = Methyl und R_4 = Carbonylsauerstoff,
(XIII)



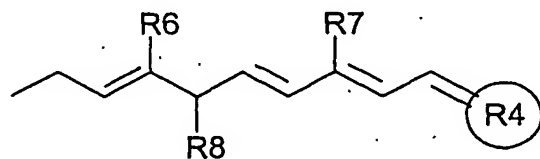
bevorzugt mit R_6 und R_7 = Methyl und R_4 = O-glycosyl,
(XIV)



10 bevorzugt mit R_6 und R_7 = Methyl und R_4 = Carbonylsauerstoff,
(XV)

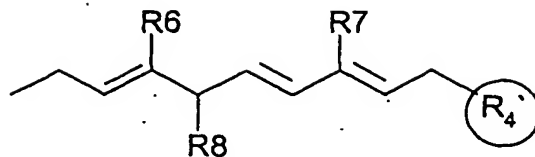


15 bevorzugt mit R_6 und R_7 = Methyl und R_4 = O-glycosyl,
(XVI)

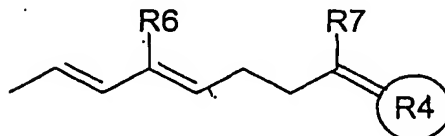


bevorzugt mit R_6 und R_7 = Methyl, R_8 = Methyl oder Wasserstoff und R_4 = Carbonylsauerstoff,
(XVII)

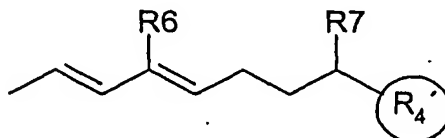
14



bevorzugt mit R6 und R7 = Methyl, R8 = Methyl oder Wasserstoff und R4' = O-glycosyl,
(XVIII)



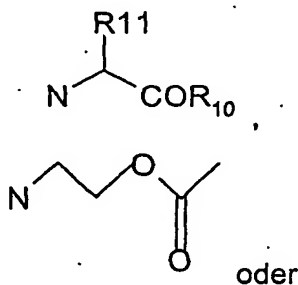
bevorzugt mit R6 und R7 = Methyl und R4 = Carbonylsauerstoff oder
(XIX)



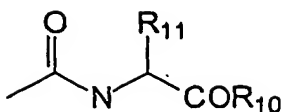
bevorzugt mit R6 und R7 = Methyl und R4' = O-glycosyl,

- R6, R6', R7 und/oder R8 gewählt werden aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Iso-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hydroymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxy und/oder Carbonsäurealkylester wobei der Alkylrest gewählt wird aus Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, bevorzugt ist Methyl;

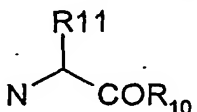
- R4 gewählt wird aus Carbonylsauerstoff, aus Aminosäureresten Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse oder Hcy, bevorzugt Ala, Ser oder Gly, Resten der Struktur N-(CH₂)_x-OH, N-(CHR₉)_x-CH₂OH, N-(CHR₉)_x-OH, N-(CH₂)_x-OCOMe, wobei jeweils x = 1 - 10, N-OH, oder Resten der Struktur



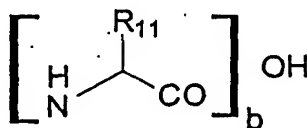
15



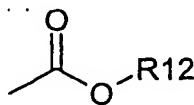
- R9 gewählt wird aus Wasserstoff und/oder Hydroxy;
- R11 gewählt wird aus Methyl-, Hydroxymethyl-, Wasserstoff, Prop-2-yl-, Isobutyl-, But-2-yl-, Pyrrolidin-1,2-diyl-, 1H-Indol-3-yl-methyl-, Benzyl-, 2-(Methylthio)ethyl-, 4-Hydroxy-benzyl-, 1-Hydroxyethyl-, Mercaptomethyl-, 2-Amino-2-oxoethyl-, Carboxymethyl-, Carboxyethyl-, 4-Aminobutyl-, 3-[[Amino(imino)methyl]amino]propyl-, 3-Amino-3-oxopropyl-, Wasserstoff und N-Me, 3-Aminopropyl-, Ethyl-, 1H-Imidazol-4-yl-methyl-, Butyl-, Propyl-, 4-Amino-3-hydroxy-butyl-, 4-Hydroxy-pyrrolidin-1,2-diyl-, Hydroxyethyl-, oder 2-Mercaptoethyl-, bevorzugt ist Methyl-, Hydroxymethyl- oder

10 Wasserstoff, wobei sich mit R4 =  und R10 = OH dann bevorzugt die unter R4 genannten Aminosäurereste ergeben,

R10 gewählt wird aus Hydroxy- (-OH), peptidisch N-verknüpfte-Aminosäurereste gewählt aus Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse oder Hcy, bevorzugt Ala, Ser oder Gly, Resten der Struktur

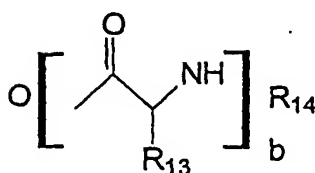
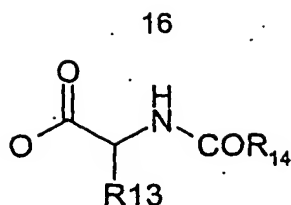


mit b = 1 – 6, oder

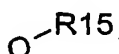


- R12 gewählt wird aus Mono- bis Polysaccharide, bevorzugt einheitliche und/oder gemischte Mono-, Di- oder Trisaccharide, bevorzugt Glucose, Glycerose, Erythrose, Threose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose, Allose, Altrose, Galactose, Gulose, Idose, Mannose oder Talose;

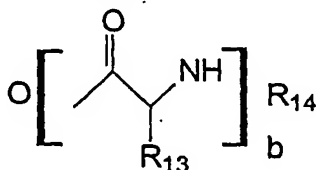
R4' gewählt wird aus Aminosäureresten Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse, Hcy, bevorzugt Ala, Ser oder Gly, oder Resten der Struktur



mit $b = 1 - 6$, oder



- 5 - R13 gewählt wird aus Methyl-, Hydroxymethyl-, Wasserstoff, Prop-2-yl-, Isobutyl-, But-2-yl-, Pyrrolidin-1,2-diyl-, 1H-Indol-3-yl-methyl-, Benzyl-, 2-(Methylthio)ethyl-, 4-Hydroxy-benzyl-, 1-Hydroxyethyl-, Mercaptomethyl-, 2-Amino-2-oxoethyl-, Carboxymethyl-, Carboxyethyl-, 4-Aminobutyl-, 3-[[Amino(imino)methyl]amino]propyl-, 3-Amino-3-oxopropyl-, Wasserstoff und N-Me, 3-Aminopropyl-, Ethyl-, 1H-Imidazol-4-yl-methyl-, Butyl-, Propyl-, 4-Amino-3-hydroxy-butyl-, 4-Hydroxy-pyrrolidin-1,2-diyl-, Hydroxyethyl-, oder 2-Mercaptoethyl-, bevorzugt ist Methyl-, Hydroxymethyl- oder
- 10



Wasserstoff, wobei sich mit $R4' =$, $b = 1$ und $R14 = H$ dann bevorzugt die unter $R4'$ genannten Aminosäurereste ergeben,

- R14 gewählt wird aus Hydroxy- (-OH), Wasserstoff (-H) und/oder peptidisch-O-gebundene Aminosäurereste gewählt aus Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse, Hcy, bevorzugt Ala, Ser oder Gly,
- 15
- R15 gewählt wird aus Mono-bis Polysaccharide, bevorzugt einheitliche und gemischte Mono-, Di- oder Trisaccharide, bevorzugt Glucose, Glycerose, Erythrose, Threose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose, Allose, Altrose, Galactose, Gulose, Idose, Mannose oder Talose.
- 20

Die Substanzen, die 4-fach substituierten Cyclohexen-Verbindungen, eignen sich hervorragend, um eine gestelgte Hautbräunung herbeizuführen. Als geeignet zeigen sich alle Verbindungen der zuvor aufgeführten Strukturen, die der Fachmann, ohne

25

erfinderisch tätig zu werden, aus den jeweiligen Gruppen auswählen kann. Selbstverständlich wird der Fachmann insbesondere für den kosmetischen oder dermatologischen Anwendungszweck bevorzugt nur diejenigen auswählen, deren Verträglichkeit, Toxikologie oder ähnliches unkritisch sind.

5

Das hautelgene Melanin hat verschiedene Funktionen, wie beispielsweise "Entgiftung"/Bindung von toxischen Substanzen/Pharmaka. Darüber hinaus ist die Funktion von Melanin als natürlicher UV-Filter zum Schutz vor schädigenden UV-Strahlen sowie die Antioxidansfunktion von Melanin als Schutz vor reaktiven Sauerstoffspezies (oxidativem Stress), die unter anderem durch Sonnenstrahlung auftreten können, für die Haut sehr wichtig. Dies auch in Bezug auf die Homöostase, Vermeidung von Hautalterung, Vermeidung von Sonnenbrand usw. Somit sollte sich nicht nur ein kosmetischer Nutzen im Sinne einer verstärkten Bräunung durch die gesteigerte Melanin-Synthese in der Haut nach topischer Applikation von

10

erfindungsgemäß die Melanogenese steigernden 4-fach substituierten Cyclohexen-Verbindungen ergeben sondern auch ein zusätzlicher Schutz durch die verschiedenen Schutzleistungen von Melanin.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich, die physiologische Bräunung der Haut über eine gesteigerte Melaninsynthese zu verstärken und somit auch den Eigenschutz der Haut zu erhöhen. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass diese physiologische Bräunung erreicht wird ohne sich der natürlichen Sonnenstrahlung mit ihren schädigenden Einflüssen auf die Haut aussetzen zu müssen bzw. dieses nur noch im vergleichsweise geringem Umfang nötig ist, um die gewünschte Hautbräunung zu erreichen. Neben einer zunehmenden Bräunung werden auch ungleichmäßige Pigmentierungen der Haut („uneven skin tone“) ausgeglichen. Der Vorteil: das Hautbild erscheint einheitlicher, was insbesondere bei Altershaut (Altersflecken), Melasma und postinflammatorischen Hyperpigmentierungen erwünscht ist.

20

25

Grundsätzlich ist die topische Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in verschiedenen, insbesondere W/O- wie auch O/W-Formulierungen und anderen kosmetischen Darreichungsformen möglich und bevorzugt.

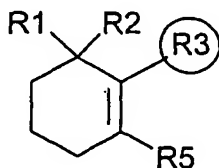
30

Gegenstand der Erfindung sind daher bevorzugt kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend erfindungsgemäße Verbindungen, wie sie zuvor definiert sind.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der somit hergestellten Zubereitungen.

35

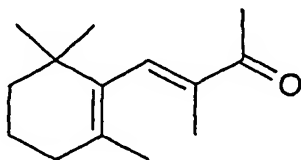
Die erfindungsgemäßen Verbindungen umfassen vereinfacht ausgedrückt ringförmige Kohlenwasserstoffverbindungen, wobei die ringförmige Struktur bevorzugt aus 6 C-Atomen aufgebaut ist und teilweise bis vollständig ungesättigt sein kann und zusätzlich mehrere, insbesondere 4, Kohlenwasserstoffsubstituenten aufweist. Bezeichnet werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vereinfacht als 4-fach substituierte Cyclohexen-Verbindungen. Hierbei sind 3 Substituenten kurzketzig, vorzugsweise bestehend aus einer Methylgruppe (R1, R2 und R5), ein weiterer, vierter, Substituent (R3), der auch aus einer verzweigten und/oder teilweise bis vollständig ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung bestehen kann, umfasst 1 bis 25 C-Atome, bevorzugt jedoch mindestens 4 und höchstens 20 C-Atome. Das der ringförmigen Struktur gegenüberstehende Ende des „vierten Substituenten“ weist bevorzugt, aber nicht zwingend ein polares Ende auf. Daraus ergibt sich, dass die erfindungsgemäße Verbindung die nachfolgende allgemeine Struktur aufweist:



wobei R1, R2 und R5 bevorzugt ein Methylrest ist und R3 in den zuvor beschriebenen Strukturen (I) bis (XIX) einen C1-C25-Rest, bevorzugt einen C4-C20-Rest, darstellt, der bevorzugt am entgegen gesetzten Ende eine polare Gruppe aufweist. Durch intensivste Untersuchungen und Prüfungen konnten die erfindungsgemäßen 4-fach substituierten Verbindungen als geeignete Verbindungen zur Anwendung auf menschlicher Haut und Haar herauskristallisiert werden. Wesentlich dabei sind drei Grundbausteine, der Cyclohexen-Ring, die Struktur- und Kettenlänge des Restes R3 sowie dessen funktionelle Gruppierungen bzw. Polaritäten. All diese Erkenntnisse führen zu den erfindungsgemäßen Verbindungen, die der Fachmann gemäß der Struktur (I) bis (XIX) und jeweiligen Restangaben, auswählen kann. Die erfindungsgemäßen 4-fach substituierten Cyclohexen Verbindungen sind an sich, zumindest aus synthetischer Sicht, bekannt, jedoch nicht im Zusammenhang und ihrer Eignung als Mittel zur Anwendung auf der Haut oder dem Haar erwähnt. Der Fachmann kann eine Verbindungen aus der Gruppe der in Anspruch 1 aufgeführten Verbindungen je nach Bedarf auswählen und sogar mit weiteren Verbindungen kombinieren um die erfindungsgemäß vorteilhaften Wirkungen zu erzielen.

Aus der Verbindungsstruktur (I) mit den jeweils bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R6' ergeben sich bevorzugt die nachfolgend genannten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

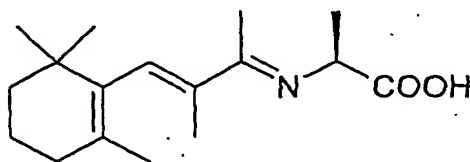
- (3E)-3-methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-on



5

wobei R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 1$ und R4 ein Carbonylsauerstoff ist,

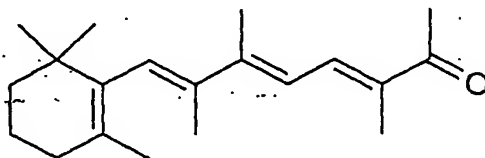
- N-[(2E)-1,2-dimethyl-3-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)prop-2-en-1-ylidene]-L-alanin



10 wobei R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 1$ und R4 ein Rest der

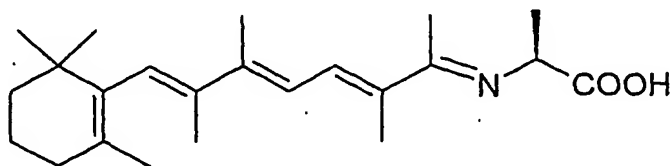
Struktur $\begin{array}{c} \text{R11} \\ | \\ \text{N} - \text{C} - \text{COR}_{10} \end{array}$, mit R11 = Methyl und R10 ein Hydroxyrest ist.

- (3E,5E,7E)-3,6,7-trimethyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5,7-trien-2-on



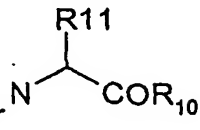
15 wobei R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 2$ und R4 ein Carbonylsauerstoff ist.

- N-[(2E,4E,6E)-1,2,5,6-tetramethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]-L-alanin

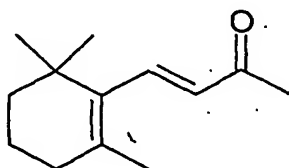


20.

wobei R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 2$ und R4 ein Rest der

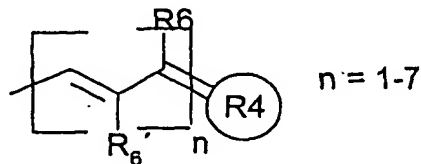
Struktur , mit R11 = Methyl und R10 ein Hydroxyrest ist.

- (3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one mit der Struktur



5

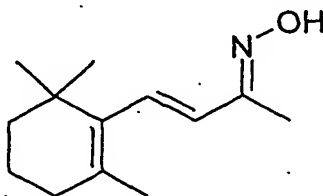
in der der Rest R3 die Struktur (I)



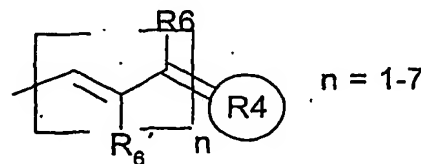
mit R1, R2, R5 und R6 als Methylgruppe, $n = 1$ und R6' = Wasserstoff und R4 als Carbonylsauerstoff aufweist.

10 Dieses (3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one ist beispielsweise von der Firma InterBioScreen Moskau erhältlich.

- (2E,3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one oxime mit der Struktur



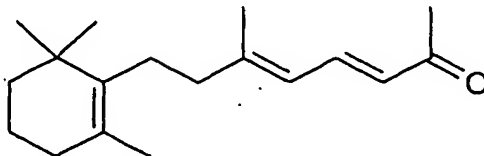
15 in der der Rest R3 die Struktur (I)



mit R1, R2, R5 und R6 als Methylgruppe, $n = 1$ und R6' = Wasserstoff und R4 als N-OH. Dieses (2E,3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one oxime ist ebenfalls beispielsweise von der Firma InterBioScreen Moskau erhältlich.

20

Aus der Verbindungsstruktur (II) mit den jeweils bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 ergibt sich beispielsweise (3E,5E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-one der Struktur



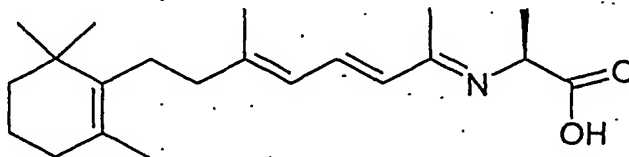
- 5 in der der Rest R3 die Struktur (II) besitzt und R1, R2, R5, R6 und R7 eine Methylgruppe und R4 als Carbonylsauerstoff ausgewählt ist.

Dieses 6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on ist beispielsweise von der Firma InterBioScreen Moskau erhältlich.

- 10 Ferner ergeben sich aus der Verbindungsstruktur (II) mit den jeweils genannten bzw. bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- *N*-[(2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]-

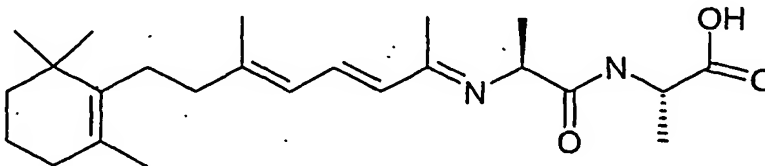
- 15 L-alanin



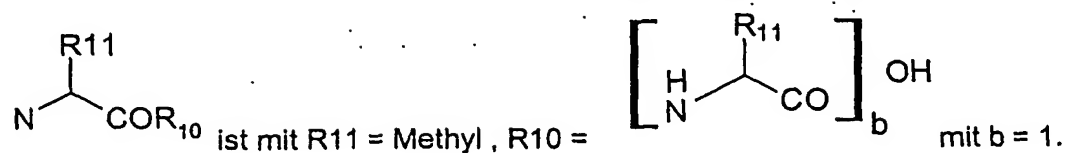
wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 ein Rest der

Struktur $\begin{array}{c} \text{R11} \\ | \\ \text{N} - \text{CH} - \text{COR}_{10} \end{array}$, mit R11 = Methyl und R10 ein Hydroxyrest ist.

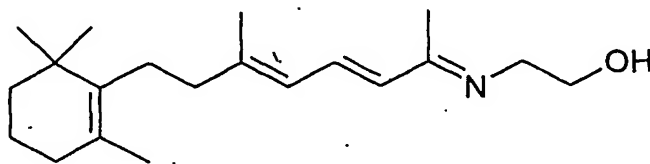
- 20 - *N*-[(2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]-L-alanyl-L-alanine



wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 ein Rest der Struktur

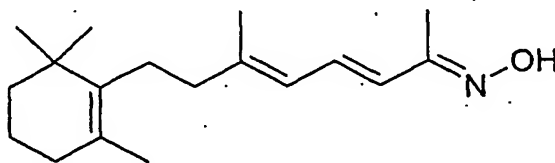


- 5 - 2-[[[(1E,2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]amino]ethanol



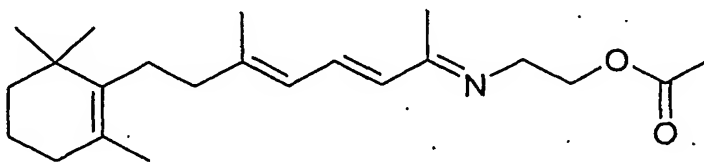
wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 ein Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2 ist.

- 10 - (2E,3E,5E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-one oxime



wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 ein Rest der Struktur N-OH ist.

- 15 - 2-[[[(1E,2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]amino]ethyl acetat

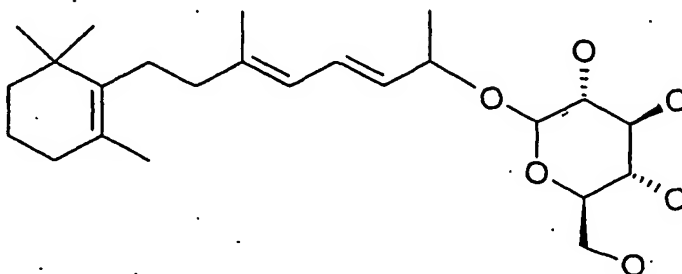


wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 ein Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OCOMe mit x = 2 ist.

- 20 Aus der Verbindungsstruktur (III) ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

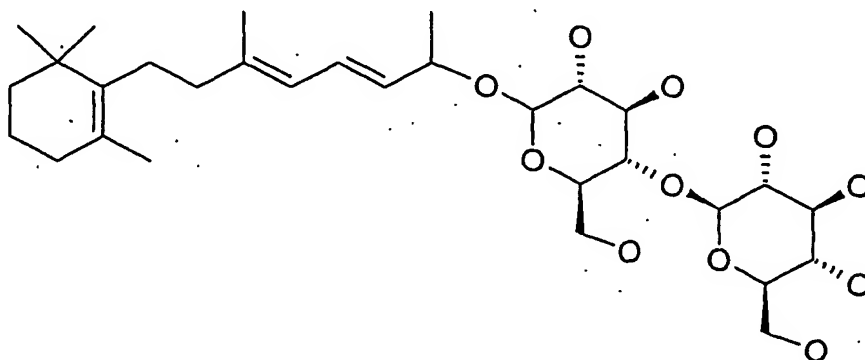
23

- (2*E*,4*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-yl-D-glucopyranosid



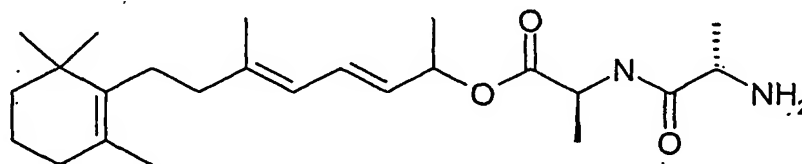
wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' ein Rest der Struktur -O-R15 mit R15 = -Glycosyl ist.

- (2*E*,4*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-yl 4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranoside



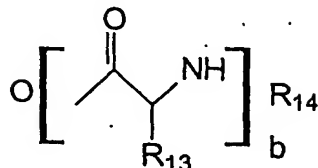
- 10 wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' ein Rest der Struktur -O-R15 mit R15 = -1,4-Di-Glycosyl ist.

- (2*E*,4*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-yl L-alanyl-L-alaninate



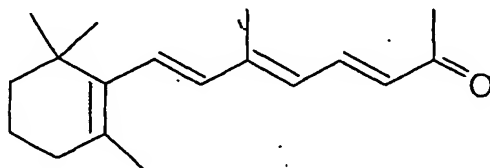
15

wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' ein Rest der Struktur



mit R13 = Methylrest, b = 2 und R14 = H.

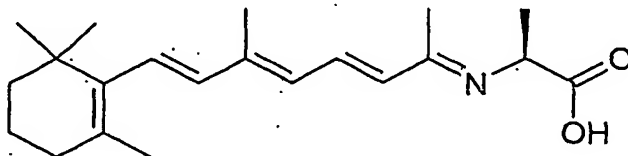
Aus der Verbindungsstruktur (IV) ergibt sich beispielsweise die Verbindung 3-Methyl-8-
5 (2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-octa-3,5,7-trien-2-one (5) mit der Struktur



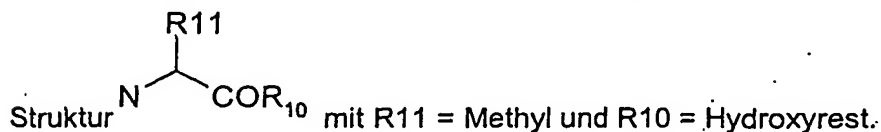
wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 ein Carbonylsauerstoff ist. Die Herstellung dieser Spezies (5, IVa) ist nachfolgend detailliert beschrieben.

- 10 Darüber hinaus ergeben sich aus der Verbindungsstruktur (IV) mit den jeweils genannten bzw. bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- 15 - N-[(2E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]-L-alanine

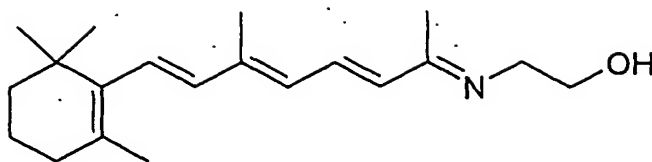


mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest und R4 ein Rest der



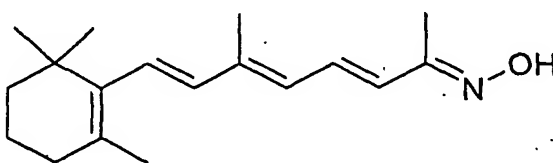
- 20 - 2-[(1E,2E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]amino}ethanol

25



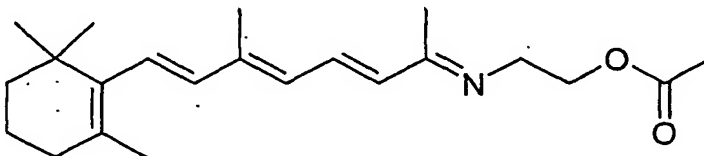
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

- 5 - (2E,3E,5E,7E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5,7-trien-2-one oxime



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest und R4 als Rest der Struktur N-OH.

- 10 - 2-[[[(1E,2E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]amino]ethyl acetate



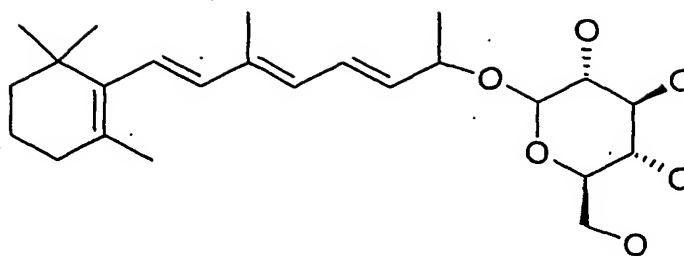
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OCOMe mit x = 2.

15

Aus der Verbindungsstruktur (V) mit den jeweils genannten bzw. bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

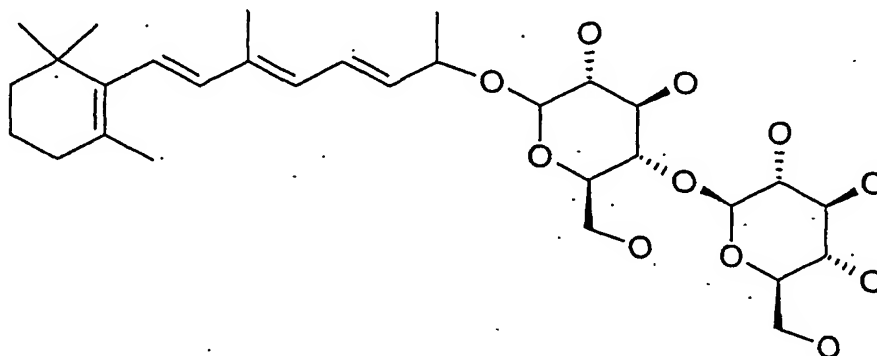
- 20 - (2E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-yl D-glucopyranoside

26



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest und R4' als Rest der Struktur O-R15
mit R15 = -glucosyl.

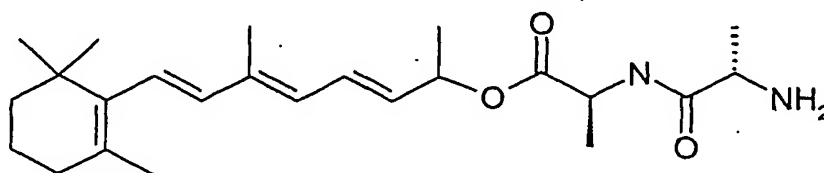
- 5 - (2E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-yl 4-O-
D-glucopyranosyl-D-glucopyranoside



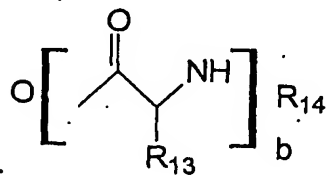
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest und R4' als Rest der Struktur O-R15
mit R15 = 1,4-Di-glucosyl.

10

- (2E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-yl L-
alanyl-L-alaninate



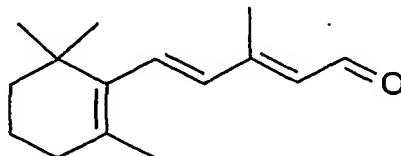
wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' ein Rest der



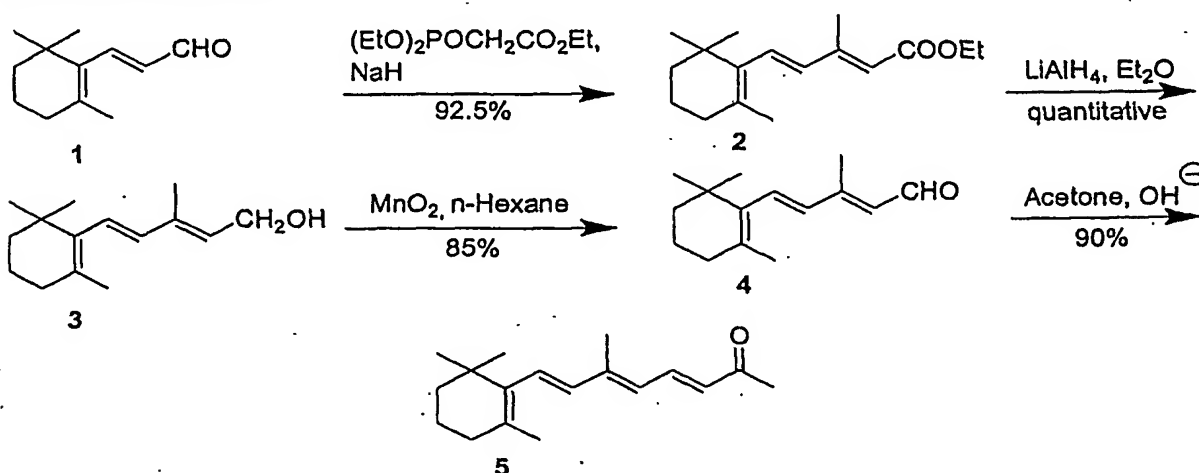
15 Struktur

mit b = 2, R13 = Methylrest und R14 = H.

Aus der Verbindungsstruktur (VI) ergibt sich beispielsweise (2E, 4E)-3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-penta-2,4-dienal (4), gekennzeichnet durch die Struktur (VIa)



- 5 wobei R3 der Struktur (VI) mit $n = 1$, R4 = Carbonylsauerstoff und R1, R2, R5, R6' als Methylrest und R6 = Wasserstoff entspricht. Die Herstellung dieser Verbindung ((4), VIa) sowie der unter ((5), IVa) dargestellten Verbindung erfolgt gemäß den folgenden Syntheseprotokollen:



- 10 Alle Reaktionen wurden bei gedämpften Licht durchgeführt, um die Photodegradation bzw. Isomerisierung zu limitieren.

3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-penta-2,4-dienol acid ethyl ether (2)

- In 30 ml absolutem Diethylether wird Natriumhydrid (1 g, 0.04 mol) dispergiert. Die Reaktionsmischung wird mit Eis gekühlt. Nachfolgend wird Triethylphosphonoacetat (9 g, 0.04 mol), gelöst in Diethylether (30 ml), tropfenweise zugefügt und 2h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird aus der ursprünglichen Suspension eine klare, bernsteinfarbene Lösung. Anschließend wird in Diethylether (15 ml) gelöstes β -Ionone (5.15 g, 0.0285 mol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt.

- 20 Zur Aufarbeitung wird die Reaktion mit Wasser gequentscht. Das Reaktionsprodukt (2) wird mit Hexan (200 ml) extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4), filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Als Rohprodukt werden 6.5 g (2) (92.5%) erhalten.

Das Rohprodukt wird ohne weitere Isolierung für den nächsten Reaktionsschritt verwendet.

3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-penta-2,4-dien-1-ol (3)

- 5 Lithiumaluminiumhydride (LiAlH_4 , 700 mg, 0.019 mol) gelöst in abs. Diethylether wird auf -78°C gekühlt. (2) (3.2 g, 0.012 mol) wird in Diethylether (50 ml) gelöst und tropfenweise zu der LiAlH_4 -Lösung zugefügt. Der Ansatz wird eine Stunde bei gleicher Temperatur gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2h gerührt. Anschließend wird der Ansatz zur Deaktivierung des überschüssigen LiAlH_4 mit Eis chips
- 10 gequentscht. Das gewünschte Produkt (3) wird mit Diethylether extrahiert und mit Wasser gewaschen. 1N H_2SO_4 wird zum Lösen des Aluminiumoxid-Niederschlags genutzt. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4), filtriert und am Rotationsverdampfer von dem Lösungsmittel befreit. Es werden als Rohausbeute 3.0 g (3) (quantitative Umsetzung) erhalten.

15 **3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-penta-2,4-dienal (4)**

- (3) (3.0 g, 0.013 mol) wird in Hexan (100 ml) gelöst und über Nacht mit Magnesiumoxide (4 g) oxidiert. In den nächsten 24h werden 4 Aliquots von jeweils 4 g Magnesiumdioxid zugefügt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch detektiert. Nach vollständiger Oxidation zu β -Ionillidin-acetaldehyd (4) wird das Magnesiumoxid entfernt
- 20 und mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer von dem Lösungsmittel befreit. Säulenchromatographie ergibt das gewünschte Produkt (4) in einer Ausbeute von 85% (*cis/trans* Isomere).

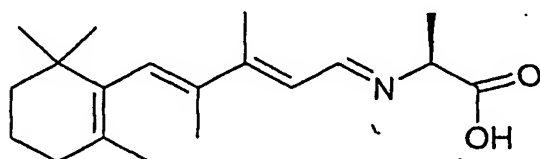
3-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-octa-3,5,7-trien-2-one (5, IVa)

- β -Ionillidin-acetaldehyd (4) (2.7 g, 0.012 mol) wird in Aceton (75 ml) gelöst und mit 1N
- 25 NaOH (5 ml) versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 6h gerührt. Im Anschluss wird das gewünschte Produkt (5) mit Hexan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4) und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rohprodukt werden 3.0 g des rohen *cis/trans*-Gemisches erhalten, die durch Säulenchromatographie (leichter Gradient 0-10% EE/Hexan) das gewünschte Produkt ergeben.
- 30

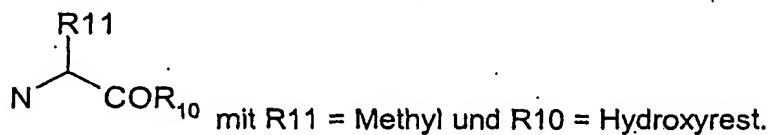
Die Referenz zur Herstellvorschrift ist: Tanumihardja, S. A., J. Labell, *Comp. Radiopharm.* 2001, 44, 365-372.

Aus der Verbindungsstruktur (VI) mit den jeweils genannten bzw. bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 ergeben sich weiterhin die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- 5 - *N*-[(2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-ylidene]-*L*-alanin

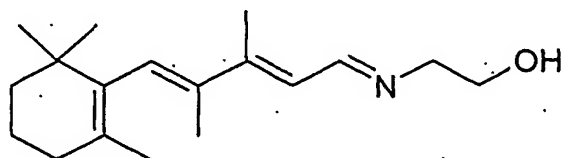


mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils als Methylrest, $n = 1$ und R4 ein Rest der Struktur



10

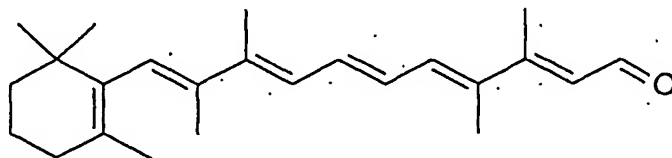
- 2-[(1*E*,2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-ylidene]amino}ethanol



mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, $n = 1$ und R4 als Rest der Struktur $N-(CH_2)_x-OH$ mit $x = 2$.

15

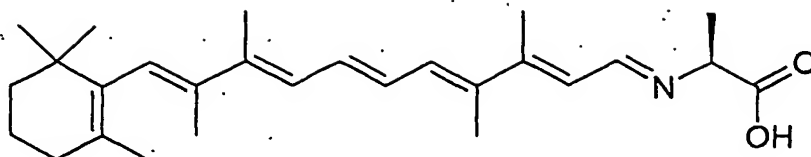
- (2*E*,4*E*,6*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,6,8,10-pentaenal



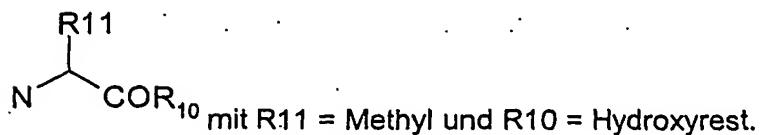
20 mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, $n = 2$ und R4 als Carbonylsauerstoff.

- *N*-[(2*E*,4*E*,6*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,6,8,10-pentaen-1-ylidene]-*L*-alanine

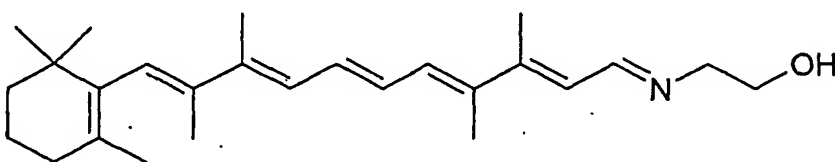
30



mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 2 und R4 als Rest der Struktur



- 5 - 2-[(1E,2E,4E,6E,8E,10E)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,6,8,10-pentaen-1-ylidene]amino)ethanol

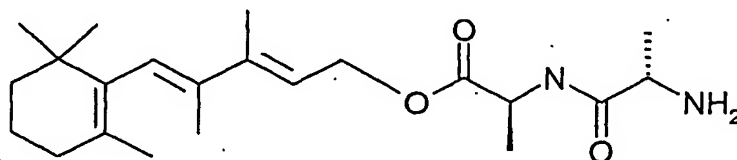


mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 2 und R4 Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

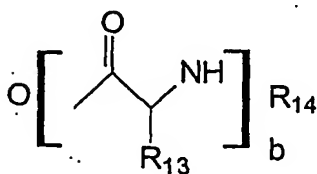
10

Aus der Verbindungsstruktur (VII) mit den jeweils genannten bzw. bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 ergeben sich beispielsweise die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- 15 - [(2E,4E)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-yl L-alanyl-L-alaninate



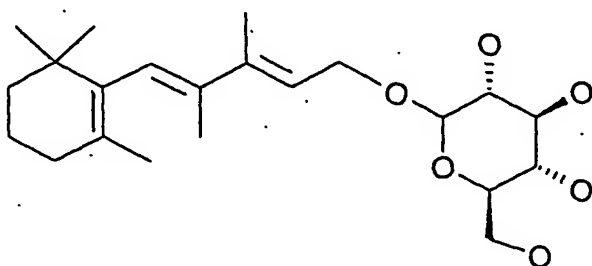
mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 1 und R4' als Rest der Struktur



mit R13 = Methyl, b = 2 und R14 = H.

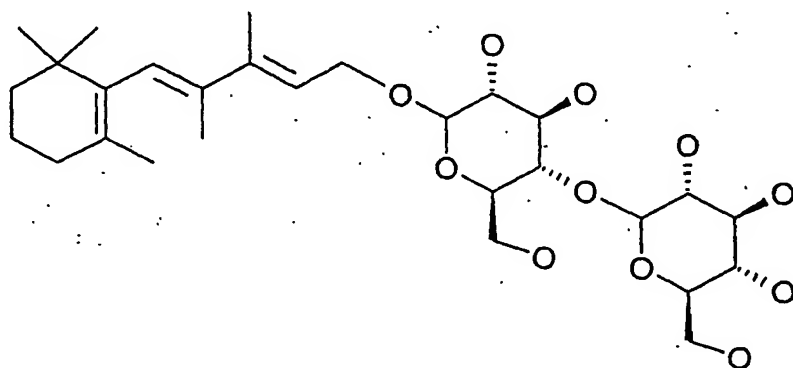
31

- (2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-yl D-glucopyranoside



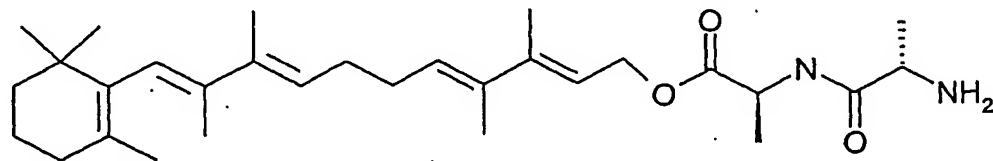
mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 1 und R4' als Rest der Struktur O-R15
mit R15 = glucosyl.

- (2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-yl 4-O-D-glucopyranosyl-D-glucopyranoside



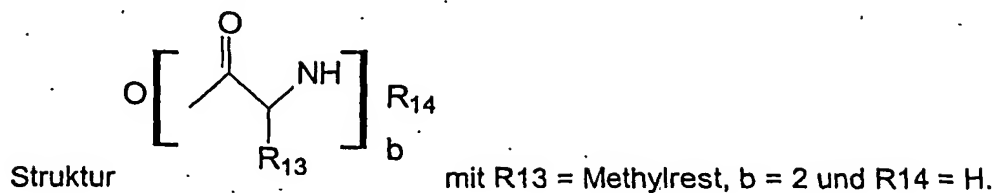
- 10 mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 1 und R4' als Rest der Struktur O-R15
mit R15 = 1,4-Diglucosyl.

- (2*E*,4*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,8,10-tetraen-1-yl L-alanyl-L-alaninate

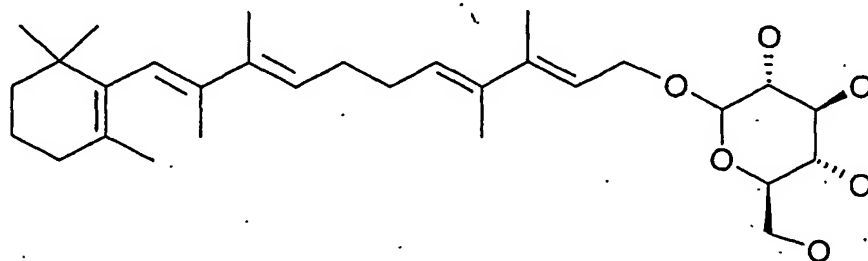


15

mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 2 und R4' ein Rest der

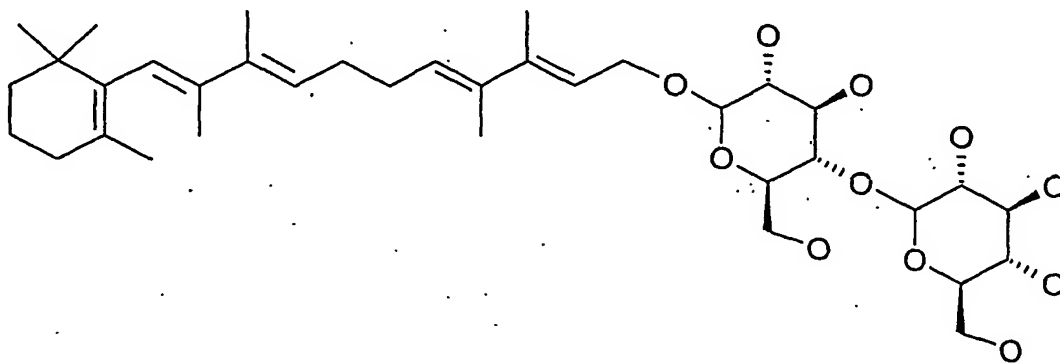


- 5 - (2E,4E,8E,10E)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,8,10-tetraen-1-yl D-glucopyranoside



mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 2 und R4' als Rest der Struktur O-R15.
mit R15 = glucosyl.

- 10 - (2E,4E,8E,10E)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,8,10-tetraen-1-yl 4-O-D-glucopyranosyl-D-glucopyranoside

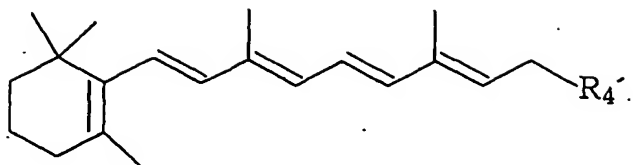


mit R1, R2, R5, R6 und R6' als Methylrest, n = 2 und R4' als Rest der Struktur O-R15
mit R15 = 1,4-Diglucosyl.

15

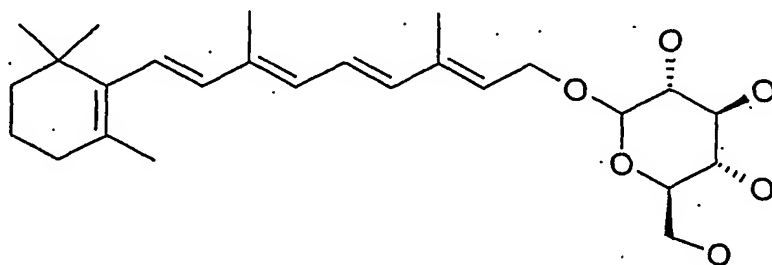
Aus der Verbindungsstruktur (VIII) ergibt sich beispielsweise (O-[Glycosyl]-Retinol) gekennzeichnet durch die Struktur

33

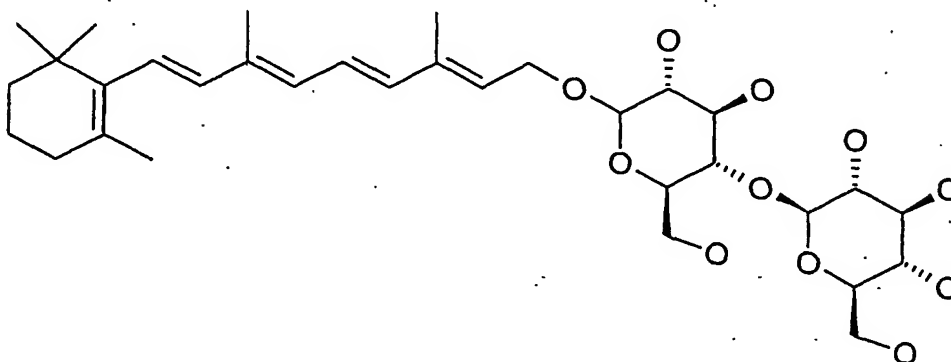


wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' = glycosidisch gebundener Zucker, insbesondere Glucose ist, d.h. als Rest der Struktur O-R15 mit R15 = glucosyl. Siehe hierzu auch die Referenz *Int. J. Vitamin and Nutrition Research*, 62, 4, 1992, 298-302 sowie EP-A2-440078.

- (O-Glycosyl)-Retinol



- (O-1,4-Diglycosyl)-Retinol

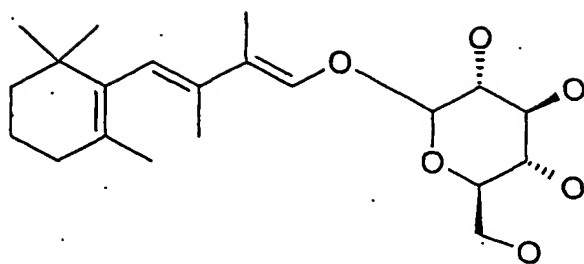


wobei R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' als Rest der Struktur O-R15 mit R15 = 1,4-Di-glucosyl.

Aus der Verbindungsstruktur (IX) ergeben sich mit den jeweils bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

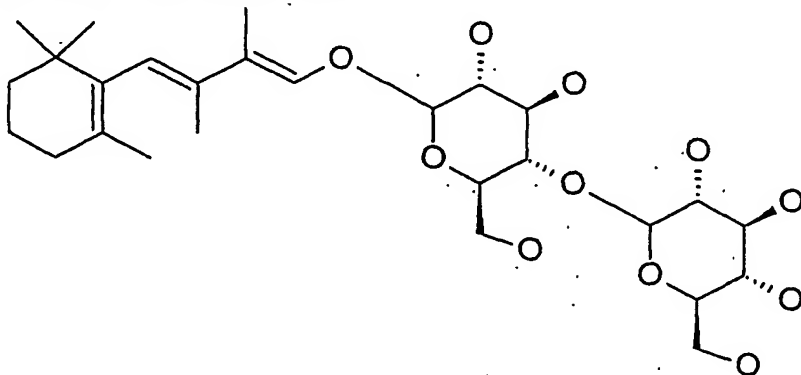
- (1E,3E)-2,3-dimethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)buta-1,3-dien-1-yl D-glucopyranoside

34



mit R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 1$ und R4' als Rest der Struktur O-R15 mit R15 = glucosyl.

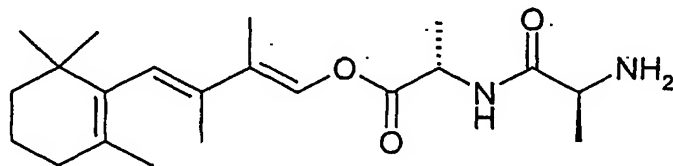
- 5 - (1*E*,3*E*)-2,3-dimethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)buta-1,3-dien-1-yl 4-O-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid



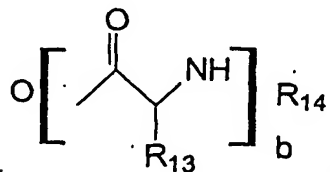
mit R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 1$ und R4' als Rest der Struktur O-R15 mit R15 = 1,4-Di-glucosyl.

10

- (1*E*,3*E*)-2,3-dimethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)buta-1,3-dien-1-yl-L-alanyl-L-alaninate



mit R1, R2, R5, R6 und R6' jeweils Methylreste, $n = 1$ und R4' ein Rest der

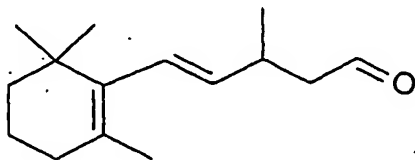


15 Struktur

mit R13 = Methylrest, $b = 2$ und R14 = H.

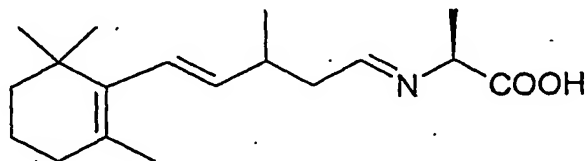
Aus der Verbindungsstruktur (X) ergeben sich mit den jeweils bevorzugten Resten R1, R2, R4, R5, R6 und R7 die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

5 - (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-enal



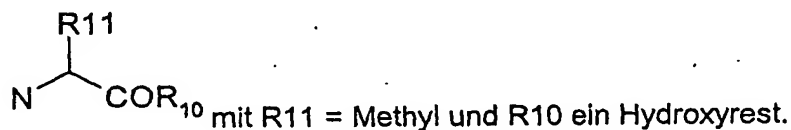
mit R1, R2, R5 und R7 jeweils Methylreste, n = 0 und R4 als Carbonylsauerstoff.

- N-[(4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-ylidene]-L-alanine



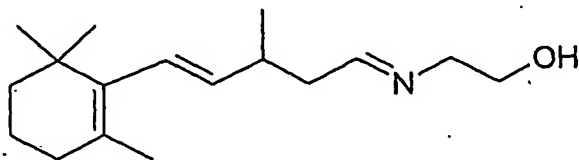
10

mit R1, R2, R5 und R7 jeweils Methylreste, n = 0 und R4 als Rest der Struktur



15

- 2-[(1E,4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-ylidene]amino)ethanol

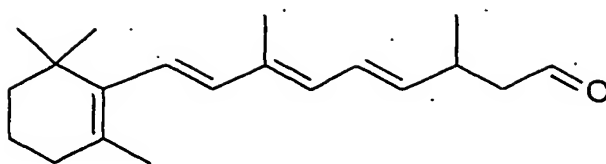


mit R1, R2, R5 und R7 jeweils Methylreste, n = 0 und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

20

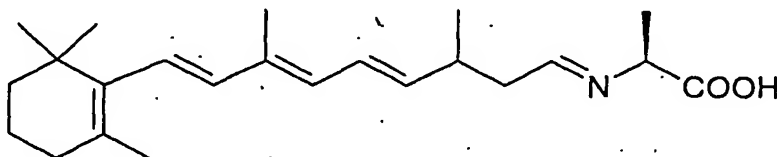
- 13,14-dihydroretinal

36

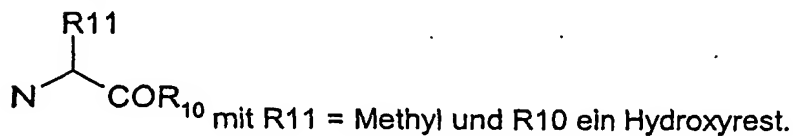


mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste, n = 1 und R4 als Carbonylsauerstoff.

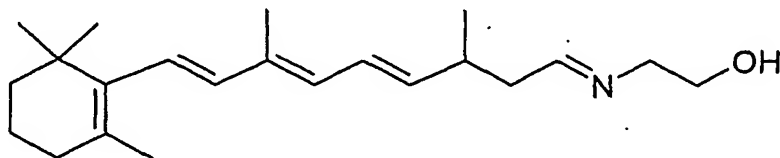
- 5 - N-[(4E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-4,6,8-trien-1-ylidene]-L-alanine



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste, n = 1 und R4 als Rest der Struktur



- 10 - 2-([(1E,4E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-4,6,8-trien-1-ylidene]amino)ethanol



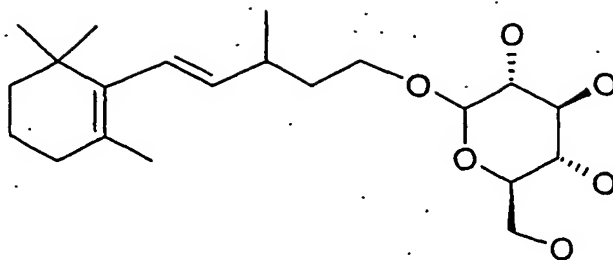
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste, n = 1 und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

15

Aus der Verbindungsstruktur (XI) ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegeben Strukturen:

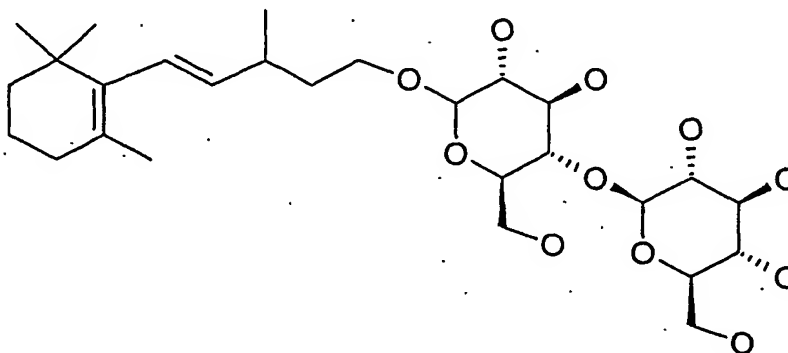
- (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl D-glucopyranoside

37



mit R1, R2, R5 und R7 jeweils Methylreste, $n = 0$ und R4' als Rest der Struktur O-R15 mit R15 = glucosyl.

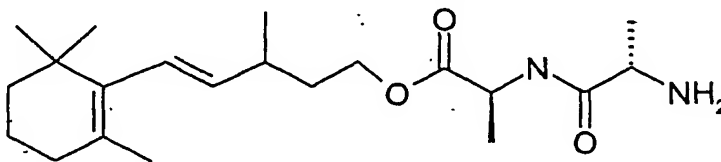
- 5 - (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl-4-O-β-D-glucopyrano-syl-D-glucopyranoside



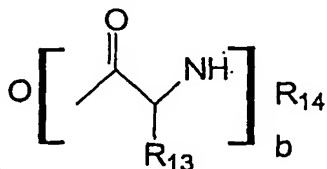
mit R1, R2, R5 und R7 jeweils Methylreste, $n = 0$ und R4' als Rest der Struktur Struktur O-R15 mit R15 = 1,4-Di-glucosyl.

10

- (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl L-alanyl-L-alaninate



mit R1, R2, R5 und R7 jeweils Methylreste, $n = 0$ und R4' als Rest der Struktur ein Rest



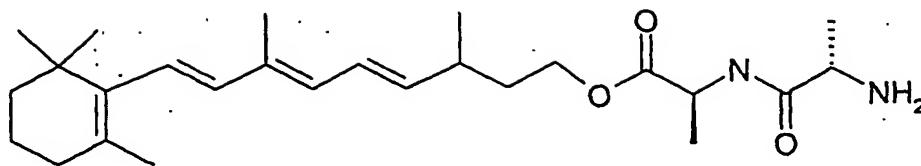
der Struktur

mit R13 = Methylrest, $b = 2$ und R14 = H.

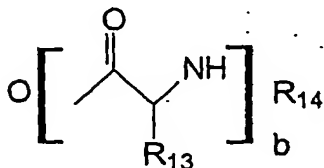
15

- O-(L-alanyl-L-alanyl)-13,14-dihydroretinol

38



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste, n = 1 und R4' ein Rest der

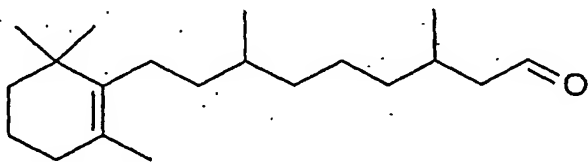


Struktur

mit R13 = Methylrest, b = 2 und R14 = H.

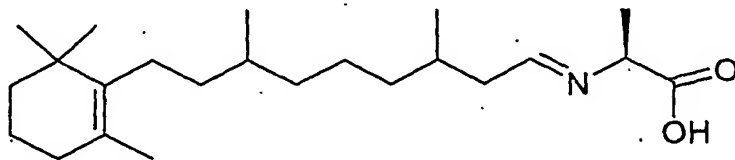
- 5 Aus der Verbindungsstruktur (XII) ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- 7,8,9,10,11,12,13,14-octahydroretinal

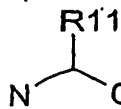


- 10 mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Carbonylsauerstoff.

- N-[3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nonylidene]-L-alanine



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur

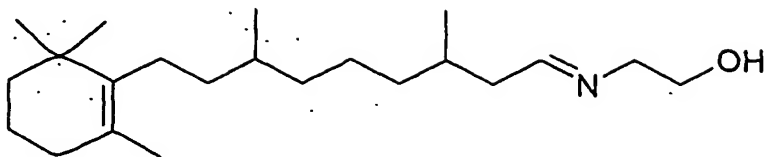


15

mit R11 = Methyl und R10 ein Hydroxyrest.

- 2-([(1E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nonylidene]amino)ethanol

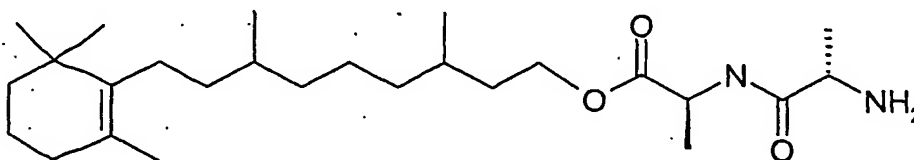
39



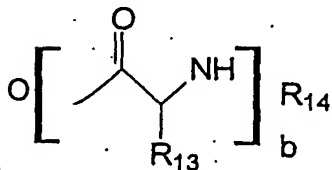
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

- 5 Aus der Verbindungsstruktur (XIII) ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- O-(L-alanyl-L-alanyl)-7,8,9,10,11,12,13,14-octahydroretinol



- 10 mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' ein Rest der



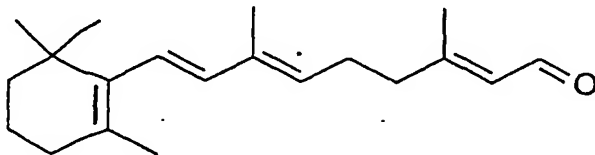
Struktur

mit R13 = Methylrest, b = 2 und R14 = H.

Aus der Verbindungsstruktur (XIV) ergeben sich mit die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

15

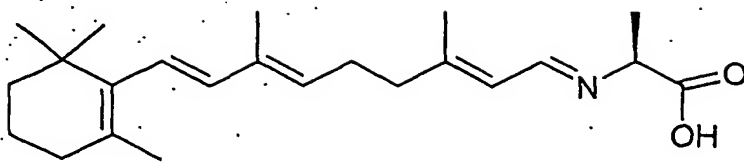
- 11,12-dihydroretinal



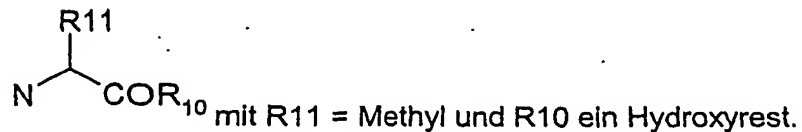
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Carbonylsauerstoff.

- 20 - N-[(2E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,6,8-trien-1-ylidene]-L-alanin

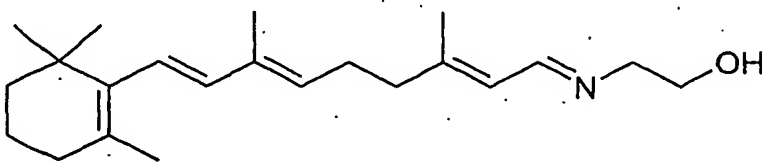
40



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur



- 5 - 2-[[[(1E,2E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,6,8-trien-1-ylidene]amino]ethanol

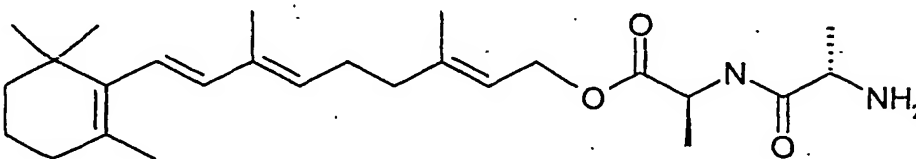


mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

10

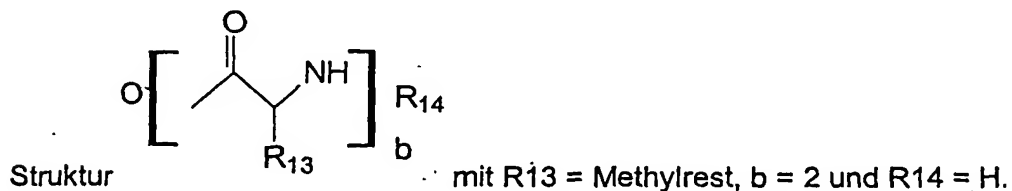
Aus der Verbindungsstruktur (XV) ergibt sich die nachfolgend genannte bevorzugte Verbindung (IUPAC-Namen) mit der angegebenen Struktur:

- O-(L-alanyl-L-alanyl)-11,12-dihydroretinol



15

mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' als Rest der

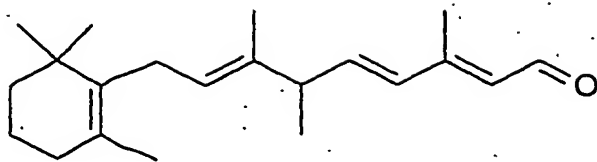


Aus der Verbindungsstruktur (XVI) ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

20

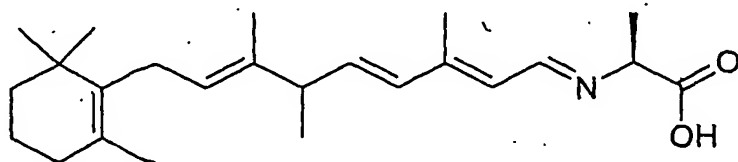
- (8E)-10-methyl-7,10-dihydroretinal

41

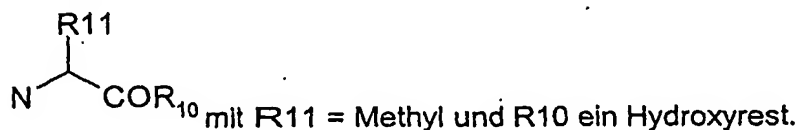


mit R1, R2, R5, R6, R7 und R8 jeweils Methylreste und R4 als Carbonylsauerstoff.

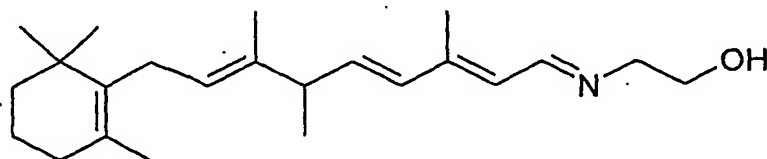
- 5 - N-[(2E,4E,7E)-3,6,7-trimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,4,7-trien-1-ylidene]-L-alanine



mit R1, R2, R5, R6, R7 und R8 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur



- 10 - 2-[[[(1E,2E,4E,7E)-3,6,7-trimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,4,7-trien-1-ylidene]amino]ethanol

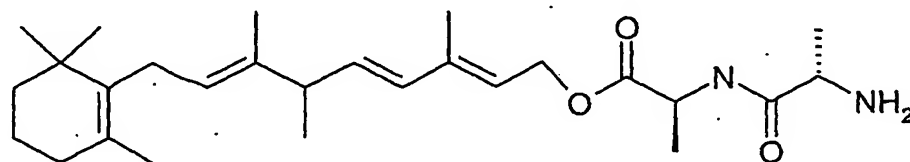


mit R1, R2, R5, R6, R7 und R8 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur N-(CH₂)_x-OH mit x = 2.

15

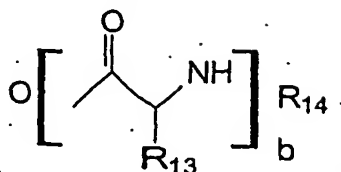
Aus der Verbindungsstruktur (XVII) ergibt sich die nachfolgend genannte bevorzugte Verbindung (IUPAC-Namen) mit der angegebenen Struktur:

- (8E)-O-(L-alanyl-L-alanyl)-10-methyl-7,10-dihydroretinol



20

mit R1, R2, R5, R6, R7 und R8 jeweils Methylreste und R4' als Rest der

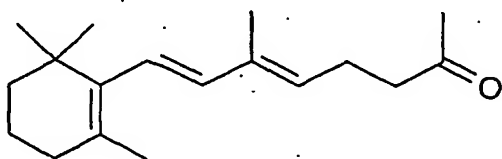


Struktur

mit R13 = Methylrest, b = 2 und R14 = H.

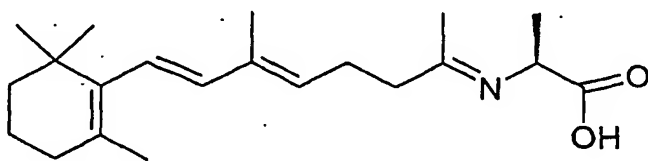
Aus der Verbindungsstruktur (XVIII) ergeben sich die nachfolgend genannten
5 bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

- (5E,7E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-5,7-dien-2-one

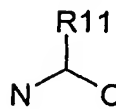


mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Carbonylsauerstoff.

- N-[(4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-ylidene]-
L-alanin

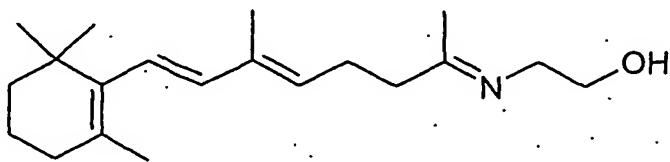


mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur



mit R11 = Methyl und R10 ein Hydroxyrest.

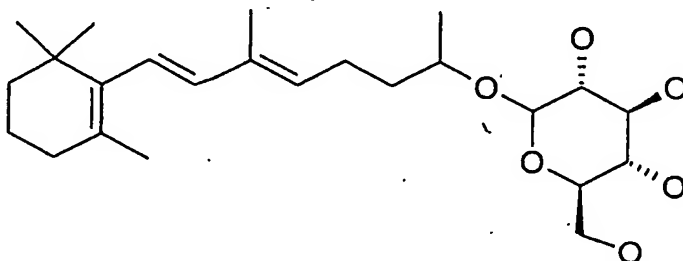
- 2-[[[(1E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-ylidene]amino]ethanol



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur N-(CH2)_x-
OH mit x = 2.

Aus der Verbindungsstruktur (XIX) ergeben sich die nachfolgend genannten bevorzugten Verbindungen (IUPAC-Namen) mit den angegebenen Strukturen:

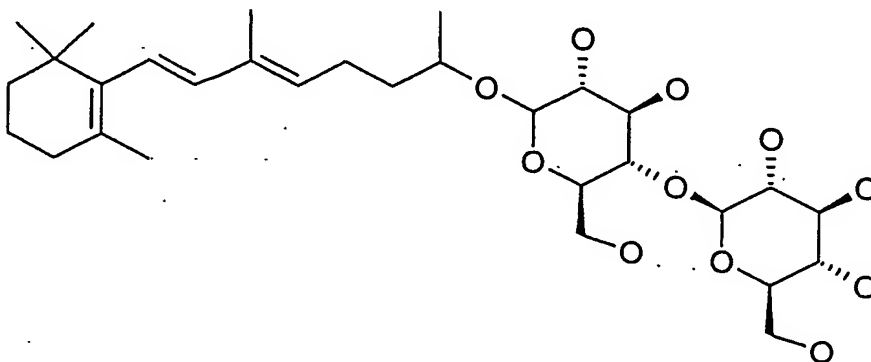
- 5 - (4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-yl D-glucopyranoside



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur Struktur O-R15 mit R15 = glucosyl.

10

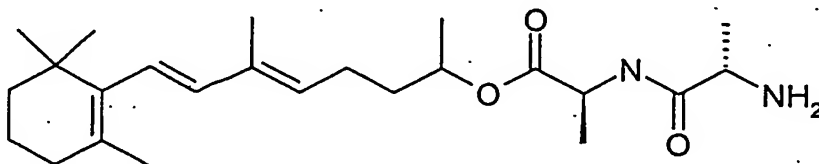
- (4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-yl 4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranoside



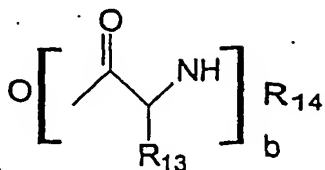
mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4 als Rest der Struktur Struktur O-R15 mit R15 = 1,4-Di-glucosyl.

15

- (4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-yl L-alanyl-L-alaninate



mit R1, R2, R5, R6 und R7 jeweils Methylreste und R4' als Rest der



Struktur

mit R13 = Methylrest, b = 2 und R14 = H.

- Alle bevorzugt aufgeführten Verbindungen jeder Verbindungsklasse I bis XIX sind bereits synthetisiert worden und damit frei verfügbar. Die einzelnen Herstellungsvorschriften sind für einige Vertreter beispielhaft angegeben. Der Fachmann kann aus seinem bekannten chemischen Grundverständnis diese Herstellvorschriften für alle durch die angegebenen Strukturen und Verbindungsreste offenbarten Verbindungen anwenden aber auch ggf. individuell abwandeln ohne erfinderisch tätig zu werden.
- Einzelne andere Verbindungen, die sich insbesondere aus einer Änderung der Doppelbindungen aus den Beispielverbindungen ergeben, insbesondere durch teilweise Hydrierung, sind selbstverständlich in gleicher Weise als erfindungsgemäße Verbindung zu verstehen.
- Beispielhaft für Verbindungen, die unter den Strukturen I bis XIX genannt sind, seien folgende Literaturzitate zur Synthese der Substanzen genannt:
- (VIII): *Int. J. Vitamin and Nutrition Research*, 62, 4, 1992, 298-302
EP 440078 A2
- (XII): *Tetrahedron*, 52, 47, 1996, 14891-14904
- (XVIII): EP 1199303 A1
JP 10330356 A2
EP 881204 A1
- (XIX): WO 9105754 A2
- Diese erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei die explizit genannten und dargestellten Verbindungen nur Beispiele für die jeweiligen Verbindungen (I) bis (XIX) darstellen, haben sich als Mittel zur Anwendung auf der Haut oder dem Haar bewährt. Die Verbindungen führen zu einer Steigerung der Melaninsynthese und sind bevorzugt als alleinige Zusätze bzw. als Mischung in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen anzuwenden.

Neben der Anwendung der Mittel als kosmetische oder dermatologische Zubereitung ist auch eine Polymermatrix, eine Haut- und/oder Wundauflage, ein Pflaster, ein Tuch oder Pad, ein Spray, ein Stift oder auch Textilien, beispielsweise Bandagen oder Badetextilien, um stufenlose Bräunung zu gewährleisten, als erfindungsgemäßes Mittel favorisiert. Vorteilhaft bei Bandagen ausgerüstet mit den erfindungsgemäßen Verbindungen ist, dass während der Tragezeit der Bandage die darunter liegende Haut eine ebensolche Braunfärbung erfährt, wie die unbedeckte Haut.

Es hat sich durch intensives Nachforschen gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen in topisch anzuwendenden Mitteln, insbesondere kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, zur Induktion der Pigmentierung der Haut führen. Die Melanogenese wird gesteigert, es entsteht mehr Melanin in der Haut, die Haut wird somit brauner und der Eigenschutz der Haut wird physiologisch erhöht. Auch bei der topischen Anwendung an Haaren führen die erfindungsgemäßen Verbindungen in geeigneten Zubereitungen zu einer Intensivierung der Haarfarbe, womit auch ein natürliches Ergrauen der Haare vermieden und sogar rückgängig gemacht werden kann. Die Aktivierung der hauteigenen Bräunung und die Intensivierung der Haarfärbung kann dabei selbstverständlich mit und ohne Beteiligung von UV-Licht erfolgen.

Zum Beleg der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen 4-fach substituierten Cyclohexen-Verbindungen wurden jeweils Wirksamkeitstest durchgeführt. Beispielhaft sei der Test für die Verbindung 6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on dargestellt.

Es wurde ein Melanogenese-Assay nach 3 Tagen Inkubation von primären normalen menschlichen Melanozyten mit Testsubstanz gegenüber Kontrolle durchgeführt. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen geben die auf die unbehandelte Kontrolle (=100%) bezogenen Melanogeneseraten (gemessen als C14-Tyrosin-Einbau) an. Daraus ergibt sich, dass die Melanogenese, d.h. der Prozess der Melaninsynthese auf 157% bzw. 127% steigt, wenn die Melanozyten in Gegenwart des 6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on kultiviert werden (n=3).

	Kontrolle	1µg/ml	0.1µg/ml
Xquer	100	157	127
sd	0	33	16

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich u. a. auch dadurch aus, dass sie – beispielsweise nach topischer Applikation – in der Haut die Bildung von hauteigenen Pigmenten induzieren, die Melaninsynthese steigern und auf diese Weise eine verstärkte Bräunung der Haut erzeugen. Sie sind gesundheitlich unbedenklich, nicht
5 reizend und leicht zu handhaben, und der resultierende Farbton entspricht naturgemäß dem der natürlichen gesunden Hautfarbe. Die erhaltene Bräunung ist – da sie der natürlichen Bräunung entspricht – lichtecht und nicht abwaschbar. Durch die erfindungsgemäßen Mittel wird ferner überraschend die Bräunung bereits gebräunter Haut verstärkt und darüber hinaus das Bleichwerden gebräunter Haut verzögert.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ergibt sich aus den Schutzeigenschaften von in der Haut gebildetem natürlichem Melanin. Neben verschiedenen weiteren Funktionen des hauteigenen Melanins (wie beispielsweise "Entgiftung" bzw. Bindung von toxischen Substanzen und/oder Pharmaka etc.), sind ferner insbesondere diese Funktionen von Melanin für die Haut sehr wichtig, u.a. in Bezug auf die Homeostase, die
15 Vermeidung der Hautalterung und dergleichen:

Melanin wirkt als natürlicher UV-Filter zum Schutz vor schädigenden UV-Strahlen sowie darüber hinaus als Antioxidanz zum Schutz vor reaktiven Sauerstoffspezies (oxidativem Stress), die unter anderem durch Sonnenbestrahlung auftreten können.

Somit ergibt sich bei erfindungsgemäßer Verwendung, beispielsweise nach topischer Applikation, nicht nur ein kosmetischer Nutzen im Sinne einer verstärkten Bräunung durch die gesteigerte Melanin-Synthese in der Haut, sondern auch ein zusätzlicher Nutzen durch die verschiedenen Schutzleistungen von Melanin.

Die erfindungsgemäßen Mittel, kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, induzieren in der Haut und den Haaren die Bildung von haut- und haareigenen Pigmenten, intensivieren die vorhandene natürliche und/oder künstliche Bräunung der Haut, gleichen uneinheitliche Pigmentierung der Haut aus, intensivieren die natürliche
25 Haarfärbung und lassen die Hautbräunung als auch die Haarfärbung länger anhalten.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende
30 Präparate, die sich durch eine gleichmäßig färbende Wirkung auszeichnen. Es war für den Fachmann nicht vorauszusehen gewesen, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen

- einfacher zu formulieren sind,
- der Haut und dem Haar schneller und besser ein natürliches Aussehen verleihen,
- 35 ▪ die Hautbräunung und Haarfärbung länger anhalten lassen,

- besser als feuchtigkeitsspendende Zubereitungen wirken,
- besser die Hautglättung fördern,
- sich durch bessere Pflegewirkung auszeichnen,
- bessere sensorische Eigenschaften, wie beispielsweise die Verteilbarkeit auf der
- 5 Haut und dem Haar oder das Einzugsvermögen in die Haut, aufweisen und
- einen besseren/risikolosen Eigenschutz der Haut und der Haare (vor UV-Strahlung)
- bieten würden

als die kosmetischen Zubereitungen des Standes der Technik. Zudem entfalten die erfindungsgemäßen Formulierungen überraschenderweise keine Hormonwirkungen.

10 Der Gehalt der 4-fach substituierten Cyclohexen-Verbindungen beträgt zwischen 0,0001 und 30 Gew.%, vorteilhaft zwischen 0,01 und 10 Gew.%, besonders vorteilhaft zwischen 0,02 und 2 Gew.% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, bevorzugt der kosmetischen Zubereitungen.

15 Als erfindungsgemäß kosmetische und/oder dermatologische Formulierung können diese wie üblich zusammengesetzt sein und insbesondere zur Behandlung und der Pflege der Haut und/oder der Haare, als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als Lichtschutz- bzw. sogenanntes Pre- oder Aftersunpräparat dienen. Entsprechend können die erfindungsgemäßen Formulierungen – je nach ihrem Aufbau – bei-

20 spielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Gesichtscrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw.

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, die erfindungs-

25 gemäßen Verbindungen in wässrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung und Pflege der Haut und der Haare einzufügen. Dies umfasst sowohl Duschgels, Shampoos aber auch Conditioner, Haarpflegekuren, Haarspülungen, Haartonic, Sprays etc.

30 Es ist dem Fachmann natürlich bekannt, dass anspruchsvolle kosmetische Zusammensetzungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch

35 oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Es ist auch vorteilhaft, den oder die erfindungsgemäßen Verbindungen in verkapselter Form darzureichen, z.B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, wie z.B. cyclische Oligosaccharide (insbesondere alpha, beta-, HP-beta-, random-Me-beta, gamma-Cyclodextrin), wobei entsprechend der dem
5 Fachmann bekannten chemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen alpha-, beta- oder gamma- Cyclodextrine als Verkapselungsmaterial verwendet werden. Ferner kann es von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Verbindungen oder deren Mischungen in Form von Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt darzureichen.

10 Bei der Verkapselung mit Cyclodextrinen nimmt man an, dass die Cyclodextringerüste dabei als Wirtsmolekül und der erfindungsgemäße Wirkstoff als Gastmolekül fungieren. Zur Herstellung werden Cyclodextrine in Wasser gelöst und erfindungsgemäßer Wirkstoff hinzu gegeben. Das molekulare Addukt fällt sodann als Festkörper aus und kann den üblichen Reinigungs- und Aufbereitungsschritten unterworfen werden. Es ist
15 bekannt, dass Cyclodextrin-Gast-Komplexe in einem entsprechenden Lösungsmittel (z.B. Wasser) in einem Gleichgewicht stehen zwischen dem konkreten Gast-Cyclodextrin Komplex und der dissoziierten Form, wobei Cyclodextrin und Gast zu einem gewissen Anteil separiert sein können. Solche Gleichgewichtssysteme sind ebenfalls vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung.

20 Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

25 Medizinische topische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

30 Es ist dabei ebenfalls von Vorteil, die erfindungsgemäße Verbindung(en) als Zusatzstoff zu Zubereitungen zu geben, die bereits andere Wirkstoffe für andere Zwecke enthalten. So zeigte es sich bei der vorliegenden Erfindung überraschenderweise, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen sich auch ganz besonders eignen für Kombinationen mit Wirkstoffen, die den Zustand der Haut positiv beeinflussen. So
35 zeigte sich, dass Wirkstoffe zur positiven Beeinflussung der Altershaut, die die Entstehung von Falten oder auch bestehenden Falten vermindern. So insbesondere in

Kombination mit Biochinone, insbesondere Ubichinon Q10, Kreatin, Kreatinin, Carnitin, Biotin, Isoflavon, Cardiolipin, Liponsäure, Anti Freezing Proteine, Hopfen- und Hopfen-Malz-Extrakte. Auch fördernde Mittel der Restrukturierung des Bindegewebes, wie Isoflavonoide sowie Isoflavonoid-haltige Pflanzenextrakte wie z.B. Soja- und Klee-
5 Extrakte können in den erfindungsgemäßen Formulierungen sehr gut verwendet werden. Auch zeigt sich, dass sich die Formulierungen in besonderer Weise eignen, Wirkstoffe zur Unterstützung der Hautfunktionen bei trockener Haut, wie beispielsweise Vitamin C, Biotin, Carnitin, Kreatin, Propionsäure, Grüntee-Extrakte, Eucalyptusöl, Harnstoff und Mineralsalze wie z. B. NaCl, Meeresminerale sowie
10 Osmolyte wie z. B. Taurin, Inositol, Betain, quartäre Ammoniumverbindungen, zu verwenden. In ähnlicher Weise erwies sich die Einarbeitung von Wirkstoffen zur Linderung bzw. positiven Beeinflussung von irritativen Hautzuständen, sei es bei empfindlicher Haut im allgemeinen oder bei durch Noxen gereizter Haut (UV-Licht, Chemikalien), als vorteilhaft. Hier sind Wirkstoffe zu nennen wie Sericoside,
15 verschiedene Extrakte des Süssholzes, Licochalcone, insbesondere Licochalcone A, Silymarin, Silyphos, Dexpanthienol, Inhibitoren des Prostaglandinstoffwechsels, insbesondere der Cyclooxygenase und des Leukotrienstoffwechsels, insbesondere der 5-Lipoxygenase, aber auch des 5-Lipoxygenase Inhibitor Proteins, FLAP. Auch erwies sich die Einarbeitung von Modulatoren der Pigmentierung als vorteilhaft. Hier sind
20 Wirkstoffe zu nennen, die die Pigmentierung der Haut vermindern und so zu einer kosmetisch gewünschten Aufhellung der Haut führen und/oder das Auftreten von Altersflecken reduzieren und/oder bestehende Altersflecken aufhellen. Beispielsweise sei erwähnt Tyrosinsulfat, Dioic acid (8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure sowie Liponsäure und Liponamid, verschiedene Extrakte des Süssholzes, Kojisäure, Hydrochinon,
25 Arbutin, Fruchtsäuren, insbesondere Alpha-Hydroxy-Säuren (AHAs), Bearberry (Uvae ursi), Ursolsäure, Ascorbinsäure, Grüntee-Extrakte, Aminoguanidin, Pyridoxamin. In gleicher Weise erwiesen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen als hervorragende Kombinationspartner für weitere Wirkstoffe, die eine verstärkte oder schnellere Bräunung der Haut herbeiführen (Advanced Glycation Endproducts (AGE),
30 Lipofuscine, NukleinsäureOligonukleotide, Purine und Pyrimidine, NO-freisetzende Substanzen), sei es mit oder ohne Einfluss von UV-Licht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich
35 mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter

und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten.

Erstaunlicherweise sind kosmetische und dermatologische Zubereitungen gemäß der Erfindung imstande, eine zeitliche Verlängerung der natürlichen Bräunung herbeizuführen.

Weiterhin war erstaunlich, dass kosmetische und dermatologische Formulierungen gemäß der Erfindung imstande sind, zur Behandlung von Hypopigmentierungen (Vitiligo, ungleichmäßige Pigmentierung in Altershaut usw.) zu dienen.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können erfindungsgemäß kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate oder Moisturizer.

Als Moisturizer werden Stoffe oder Stoffgemische bezeichnet, welche kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen die Eigenschaft verleihen, nach dem Auftragen bzw. Verteilen auf der Hautoberfläche die Feuchtigkeitsabgabe der Hornschicht (auch transepidermal water loss (TEWL) genannt) zu reduzieren und/oder die Hydratation der Hornschicht positiv zu beeinflussen.

Vorteilhafte Moisturizer im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Glycerin, Milchsäure, Pyrrolidoncarbonsäure und Harnstoff. Ferner ist es insbesondere von Vorteil, polymere Moisturizer aus der Gruppe der wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren und/oder mit Hilfe von Wasser gelierbaren Polysaccharide zu verwenden. Insbesondere vorteilhaft sind beispielsweise Hyaluronsäure und/oder ein fucosereiches Polysaccharid, welches in den Chemical Abstracts unter der Registraturnummer 178463-23-5 abgelegt und z. B. unter der Bezeichnung Fucogel®1000 von der Gesellschaft SOLABIA S.A. erhältlich ist.

Glycerin kann als Moisturizer im Sinne der vorliegenden Anmeldung im Bereich von 0,05-30 Gew.%, besonders bevorzugt sind 1-10%, eingesetzt werden.

Die jeweils einzusetzenden Mengen an kosmetischen oder dermatologischen Hilfs- und Trägerstoffen und Parfüm können in Abhängigkeit von der Art des jeweiligen Produktes vom Fachmann durch einfaches Ausprobieren leicht ermittelt werden.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien in den erfindungsgemäßen Zubereitungen ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Es ist daher von Vorteil, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Antioxidantien zuzusetzen. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan) und deren Derivate (insbesondere N-Acetyl-Tyrosin, N-Acetyl-Phenylalanin), Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Di-laurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze)- sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol,

Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretssäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.%, insbesondere 1 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, bevorzugt der Zubereitung. Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen. Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Kosmetische oder dermatologische Formulierungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bevorzugt neben einer oder mehrerer Ölphasen zusätzlich eine oder mehrere Wasserphasen enthalten und beispielsweise in Form von W/O-, O/W-, W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen vorliegen. Solche Emulsionen können vorzugsweise auch eine Mikroemulsion, eine Pickering-Emulsion oder eine sprühbare Emulsion sein.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Formulierungen aber auch vorteilhaft in Form von ölfreien Zubereitungen, wie beispielsweise Gelen, oder als wasserfreie Zubereitungen vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können ferner vorteilhaft auch Dihydroxyaceton oder Nußextrakte enthalten sowie weitere Substanzen, welche die Bräune erhalten oder erzeugen oder zusätzlich verstärken sollen.

Die Lipidphase der erfindungsgemäßen Emulsionen kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse

- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

10

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

15

20

25

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

30

35

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft

sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft

- Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe

Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Weiterhin können der erfindungsgemäßen Zubereitung UV-Filtersubstanzen zugesetzt werden.

Besonders vorteilhafte bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Homomenthylsalicylat (INCI: Homosalate), 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (INCI: Octocrylene), 2-Ethylhexyl-2-hydroxybenzoat (2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat, INCI: Octyl Salicylate) und Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure (2-ethylhexyl)ester (2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat, INCI: Octyl Methoxycinnamate) und 4-Methoxyzimtsäureisopentylester (Isopentyl-4-methoxycinnamat, INCI: Isoamyl p-Methoxycinnamate).

Bevorzugte anorganische Pigmente sind Metalloxide und/oder andere in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z. B. Ce_2O_3), Mischoxide der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden sowie das Sulfat des Bariums (BaSO_4).

Die Pigmente können vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher ölig oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Diesen Vordispersionen können vorteilhaft Dispergierhilfsmittel und/oder Solubilisationsvermittler zugesetzt sein.

Die Pigmente können erfindungsgemäß vorteilhaft oberflächlich behandelt („gecoatet“) sein, wobei beispielsweise ein hydrophiler, amphiphiler oder hydrophober Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen und/oder hydrophoben anorganischen und/oder organischen Schicht versehen werden. Die verschiedenen Oberflächenbeschichtungen können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Wasser enthalten.

Anorganische Oberflächenbeschichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bestehen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$, bzw. Aluminiumoxid-hydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2), Natriumhexametaphosphat (NaPO_3)₆, Natriummetaphosphat (NaPO_3)_n, Siliciumdioxid (SiO_2) (auch: Silica, CAS-Nr.: 7631-86-

9), oder Eisenoxid (Fe_2O_3). Diese anorganischen Oberflächenbeschichtungen können allein, in Kombination und/oder in Kombination mit organischen Beschichtungsmaterialien vorkommen.

Organische Oberflächenbeschichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bestehen aus pflanzlichem oder tierischem Aluminiumstearat, pflanzlicher oder tierischer Stearinsäure, Laurinsäure, Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), Methylpolysiloxan (Methicone), Simethicone (einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten und Silicagel) oder Alginsäure. Diese organischen Oberflächenbeschichtungen können allein, in Kombination und/oder in Kombination mit anorganischen Beschichtungsmaterialien vorkommen.

Erfindungsgemäß geeignete Zinkoxidpartikel und Vordispersionen von Zinkoxidpartikeln sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
Z- Cote HP1	2% Dimethicone	BASF
Z- Cote	/	BASF
ZnO NDM	5% Dimethicone	H&R

15 Geeignete Titandioxidpartikel und Vordispersionen von Titandioxidpartikeln sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
MT-100TV	Aluminiumhydroxid / Stearinsäure	Tayca Corporation
MT-100Z	Aluminiumhydroxid / Stearinsäure	Tayca Corporation
Eusolex T-2000	Alumina / Simethicone	Merck KGaA
Titandioxid T805 (Uvinul TiO_2)	Octyltrimethylsilan	Degussa

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Vorteilhafte weitere UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sulfonierte, wasserlösliche UV-Filter, wie z. B.:

- Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbe-

sondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz mit der INCI-Bezeichnung Bisimidazylate (CAS-Nr.: 180898-37-7), welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neo Heliopan AP bei Haarmann & Reimer erhältlich ist;

- 5 • Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz sowie die Sulfonsäure selbst mit der INCI Bezeichnung Phenylbenzimidazole Sulfonsäure (CAS.-Nr. 27503-81-7), welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Eusolex 232 bei Merck oder unter Neo Heliopan Hydro bei Haarmann & Reimer erhältlich ist;
- 10 • 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol (auch: 3,3'-(1,4-Phenylendimethylene)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethan Sulfonsäure) und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird. Benzol-
- 15 1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) hat die INCI-Bezeichnung Terephthalidene Dicumpher Sulfonsäure (CAS.-Nr.: 90457-82-2) und ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Mexoryl SX von der Fa. Chimex erhältlich;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencumphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und
- 20 deren Salze.

Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Triazinderivate, wie z. B.

- 25 • 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist;
- Diethylhexylbutylamidotriazon (INCI: Diethylhexylbutamidotriazone), welches unter
- 30 der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist;
- 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), auch: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Ethylhexyl Triazone), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.
- 35 Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches

unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]di-
5 siloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches unter der Handelsbezeichnung Mexoryl® XL bei der Fa. Chimex erhältlich ist.

Die weiteren UV-Filtersubstanzen können öllöslich oder wasserlöslich sein.

Vorteilhafte öllösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen im Sinne der vorlie-
10 genden Erfindung sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- 15 ▪ Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.
- 3-(4-(2,2-bis Ethoxycarbonylvinyl)-phenoxy)propenyl)-methoxysiloxan/Dimethylsiloxan – Copolymer welches beispielsweise unter der
20 Handelsbezeichnung Parsol® SLX bei Hoffmann La Roche erhältlich ist.

Vorteilhafte wasserlösliche Filtersubstanzen sind z. B.:

Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

25 Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch einen hohen bzw. sehr hohen UV-A- und/oder UV-B-Schutz auszeichnen,
30 enthalten neben der oder den erfindungsgemäßen Filtersubstanz(en) bevorzugt ferner weitere UV-A- und/oder Breitbandfilter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate [beispielsweise das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan], Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und/oder ihre Salze, das 1,4-di(2-oxo-1O-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und/oder dessen Salze und/oder das 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-

hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft sind ferner Benzoxazol-Derivate wie insbesondere das 2,4-bis-[5-1(dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl)-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazin mit der CAS Nr. 288254-16-0, welches beispielweise unter der Handelsbezeichnung Uvasorb® K2A erhältlich ist, sowie Hydroxybenzophenone wie insbesondere der 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäurehexylester oder auch Aminobenzophenon, welcher unter dem Uvinul A Plus erhältlich ist.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, in einer Gesamtmenge von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar dienen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, auch in Kombination mit UV-Strahlung – sei es mit künstlich erzeugten oder natürlichen ultravioletten Strahlen – verwendet werden, beispielsweise um die natürliche Bräunung noch zu steigern oder aber um eine besonders lang anhaltende Bräunung zu erreichen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Formulierungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Nach den ausführlichen Ausführungen ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere einer kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitung, bevorzugt

- als wässriges System und/oder Tensidzubereitung zur Reinigung und Pflege der Haut und/oder der Haare,
- als Mehrfachemulsion, Mikroemulsion, Pickering-Emulsion oder sprühbare Emulsion,

- als Presun-, einer Sonnenschutz- oder einer Aftersunformulierung,
- zur topischen Anwendung auf Haut und/oder Haaren,
- zur Bräunung der Haut,
- zur Pflege der Haut,
- 5 - zum Schutz der Haut und/oder dem Haar vor schädigenden UV-Strahlen,
- zur Steigerung der Melaninsynthese in der Haut,
- zur Verlängerung der Braunfärbung der Haut,
- zum Schutz der Haut vor oxidativem Streß,
- zum Schutz der Haut vor chronologischer und lichtbedingter Hautalterung,
- 10 - zur Intensivierung der Haarfarbe,
- zur Verhinderung des Ergrauen der Haare und/oder zum Schutz vor dem sonnenlichtbedingtem Ausbleichen der Haare,
- als Duschgel, Shampoo, Conditioner, Haarpflegekur, Haarspülung, Haartonic, Haarspray, Make-up, Hautschutz-, Gesichts-, Reinigungs-, Sonnenschutz-, Nähr-
- 15 , Tages- oder Nachtcreme, -gel, oder -lotion oder Cleansing-Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ebenso Bestandteil einer Polymermatrix, einer Haut- und/oder Wundauflage, eines Pflasters, eines Tuchs oder Pads, eines Sprays oder auf oder in Textilien, wie Bandagen oder Badetextilien, aufgebracht sein.

20 So ist die Einarbeitung der Verbindungen in Polymermatrizes, wie beispielsweise Polyurethanmatrizes, problemlos möglich. Ähnlich der bekannten Wirkstofffreisetzung können die Verbindungen aus der Matrix an die Haut oder dem Haar abgegeben werden und ermöglichen dort ihre vorteilhaften Eigenschaften. In einer Pflasterapplikation oder
25 aufgebracht auf Textilien, Bandagen oder ähnlichem können die Verbindungen in die Haut eindringen und den gewünschten Schutz, Pflege oder Bräunungseffekt bewirken.

Eine Applikation als Spray ist bevorzugt, da hier die Verbindungen lediglich mit geeigneten Aerosolen oder Gasen vermischt werden müssen.

30 Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Beispiele**1. PIT – Emulsionen**

Beispiel	1	2	3	4	5
Glycerinmonostearat selbstemulgierend	0,50		3,00	2,00	4,00
Polyoxyethylen(12)cetylstearylether		5,00		1,00	1,50
Polyoxyethylen(20)cetylstearylether				2,00	
Polyoxyethylen(30)cetylstearylether	5,00		1,00		
Stearylalkohol			3,00		0,50
Cetylalkohol	2,50	1,00		1,50	
2-Ethylhexyl Methoxyzinnamat				5,00	8,00
2,4-Bis-(4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl)-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin		1,50		2,00	2,50
Butylmethoxy-dibenzoylmethan			2,00		
Diethylhexyl Butamidotriazon	1,00	2,00		2,00	
Ethylhexyl Triazon	4,00		3,00	4,00	
4-Methylbenzyliden Campher		4,00			2,00
Octocrylen		4,00			2,50
Phenylen-1,4-bis-(mononatrium, benzimidazol-5,7-disulfonsäure	2-		0,50		1,50
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	0,50			3,00	
C12-15 Alkyl Benzoat		2,50			5,00
Titandioxid	0,50	1,00		3,00	2,00
Zinkoxid	2,00		3,00	0,50	1,00
Dicaprylylether			3,50		
Butylenglycol-Dicaprylat/-Dicaprat	5,00			6,00	
Dicaprylylcarbonat			6,00		2,00
Dimethicon Polydimethylsiloxan		0,50	1,00		
Phenylmethylpolysiloxan	2,00			0,50	0,50
Shea-Butter (Sheabutter)		2,00			0,50
PVP Hexadecencopolymer	0,50			0,50	1,00
Glycerin	3,00	7,50	5,00	7,50	2,50
Tocopherolacetat	0,50		0,25		1,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,15		1,00	0,30	0,10

Alpha-Glucosylrutin	0,10		0,20		
3-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-octa-3,5,7-trien-2-on		0,30		0,10	
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Ethanol	3,00	2,00	1,50		1,00
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad.100	ad.100	ad.100	ad.100	ad.100

2. O/W-Creme

Beispiele	1	2	3	4	5
Glycerylstearatcitrat			2,00		2,00
Glycerylsterat selbstemulgierend	4,00	3,00			
PEG-40-Stearat	1,00				
Polyglyceryl-3-Methylglucose-Distearat				3,00	
Sorbitanstearat					2,00
Stearinsäure		1,00			
Polyoxyethylen(20)-cetylstearylether					
Stearylalkohol			5,00		
Cetylalkohol	3,00	2,00		3,00	
Cetylstearylalkohol					2,00
C12-15 Alkylbenzoat					
Caprylic-/Capric-Triglycerid	5,00	3,00	4,00	3,00	3,00
Octyldodecanol			2,00		2,00
Dicaprylylether		4,00		2,00	1,00
Paraffinum liquidum	5,00	2,00		3,00	
Titandioxid			1,00		
4-Methylbenzyliden Campher			1,00		
Butylmethoxy-dibenzoylmethan			0,50		
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,25	0,05	0,15		0,05
Tocopherol	0,1				0,20
3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-penta-2,4-dienal	0,05		0,1	0,15	
Biotin			0,05		

Ethylendiamintetraessigsäure Trinatrium	0,1		0,10	0,1	
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Xanthan Gummi					
Polyacrylsäure	3,00	0,1		0,1	0,1
Natronlauge 45%	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Glycerin	5,00	3,00	4,00	3,00	3,00
Butylenglycol		3,00			
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

3. O/W-Creme

Beispiele	6	7	8	9	10
Glycerylstearatcitrat		2,00	2,00		
Glycerylsterat selbstemulgierend	5,00				
Stearinsäure				2,50	3,50
Licochalcon A	0,03	0,5	0,1		
Stearylalkohol	2,00				
Cetylalkohol				3,00	4,50
Cetylstearylalkohol		3,00	1,00		0,50
C12-15 Alkylbenzoat		2,00	3,00		
Caprylic-/Capric-Triglycerid	2,00				
Octyldodecanol	2,00	2,00		4,00	6,00
N-Acetyl-Tyrosin	0,5			0,1	
Paraffinum liquidum		4,00	2,00		
Cyclisches Dimethylpolysiloxan				0,50	2,00
Dimethicon Polydimethylsiloxan	2,00				
Titandioxid	2,00				
3-Methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl D-glucopyranosid		0,10		0,20	
4-Methylbenzyliden Campher	1,00				1,00
Butylmethoxy-dibenzoylmethan	0,50				0,50
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,08	0,50	0,25		0,40
2,4-Bis-(4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl)-		1,0	3,0		0,5

phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin					
Dihydroxyaceton		0,5		2,0	0,5
Tocopherol					0,05
Ethylendiamintetraessigsäure Trinatrium			0,20		0,20
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Xanthan Gummi			0,20		
Polyacrylsäure	0,15	0,1		0,05	0,05
Natronlauge 45%	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Glycerin	3,00		3,00	5,00	3,00
Butylenglycol		3,00			
Ethanol		3,00		3,00	
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

4. W/O-Emulsionen

	1	2	3	4	5
Cetyldimethiconcopolyol		2,50		4,00	
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	5,00				4,50
PEG-30-dipolyhydroxystearat			5,00		
2-Ethylhexyl Methoxyzinnamat		8,00		5,00	4,00
2,4-Bis-(4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl)-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	2,00	2,50		2,00	2,50
Butylmethoxy-dibenzoylmethan			2,00	1,00	
Diethylhexyl Butamidotriazon	3,00	1,00			3,00
Ethylhexyl Triazon			3,00	4,00	
4-Methylbenzyliden Campher		2,00		4,00	2,00
Octocrylen	7,00	2,50	4,00		2,50
N-Acetyl-Tyrosin		0,20	0,30		
Diethylhexyl Butamidotriazon	1,00			2,00	
Phenylen-1,4-bis-(mononatrium, benzimidazol-5,7-disulfonsäure)	2- 1,00	2,00	0,50		
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	0,50			3,00	2,00
Titandioxid		2,00	1,50		3,00
Zinkoxid	3,00	1,00	2,00	0,50	

Paraffinum liquidum			10,0		8,00
Dihydroxyacetone		0,7	2,0	0,5	0,5
C12-15 Alkyl-Benzoat				9,00	
Dicaprylylether	10,00				7,00
Butylen-Glycol-Dicaprylat/-Dicaprat			2,00	8,00	4,00
Dicaprylylcarbonat	5,00		6,00		
Dimethicon Polydimethylsiloxan		4,00	1,00	5,00	
Phenylmethylpolysiloxan	2,00	25,00			2,00
Shea Butter			3,00		
PVP Hexadecencopolymer	0,50			0,50	1,00
Octoxyglycerin		0,30	1,00		0,50
Glycerin	3,00	7,50		7,50	2,50
Glycinsoja		1,00	1,50		
Magnesiumsulfat	1,00	0,50		0,50	
Magnesiumchlorid			1,00		0,70
Tocopherolacetat	0,50		0,25		1,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,15	0,08	0,5	1,00	0,80
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Ethanol	3,00		1,50		1,00
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad.	ad.	ad.	ad.	ad.
	100	100	100	100	100

5. W/O Emulsionen

	6	7
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	4,00	5,00
PEG-30-dipolyhydroxystearat		
Lanolinalkohol	0,50	1,50
Isohexadecan	1,00	2,00
Myristyl-Myristat	0,50	1,50
Vaseline	1,00	2,00
Butylmethoxy-dibenzoylmethan	0,50	1,50
4-Methylbenzyliden Campher	1,00	3,00

Butylen-Glycol-Dicaprylat/-Dicaprat	4,00	5,00
Shea Butter		0,50
Butylenglycol		6,00
Octoxyglycerin		3,00
Glycerin	5,00	
3-Methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl D-glucopyranosid	0,50	1,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,2	0,1
Trisodium EDTA	0,20	0,20
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.
Ethanol		3,00
Parfum	q.s.	q.s.
Wasser	ad. 100	ad. 100

6. Hydrodispersionen

	1	2	3	4	5
Polyoxyethylen(20)cetylstearylether	1,00			0,5	
Cetylalkohol			1,00		
Natriumpolyacrylat		0,20		0,30	
Acrylate /C10-30-Alkyl-Acrylat	0,50		0,40	0,10	0,10
Crosspolymer					
Xanthan Gummi		0,30	0,15		0,50
2-Ethylhexyl Methoxyzinnamat				5,00	8,00
2,4-Bis-(4-(2-ethyl-hexyloxy-)2-hydroxyl)-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin		1,50		2,00	2,50
Butylmethoxy-dibenzoylmethan	1,00		2,00		
Diethylhexyl Butamidotriazon		2,00		2,00	1,00
Ethylhexyl Triazon	4,00		3,00	4,00	
4-Methylbenzyliden Campher	4,00	4,00			2,00
Octocrylen		4,00	4,00		2,50
Phenylen-1,4-bis-(mononatrium, benzimidazol-5,7-disulfonsaeure	2- 1,00		0,50		2,00

Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	0,50			3,00	
Titandioxid	0,50		2,00	3,00	1,00
Zinkoxid	0,50	1,00	3,00		2,00
C12-15 Alkyl Benzoat	2,00	2,50			
Dicaprylylether		4,00			
Butylenglycol-Dicaprylat/-Dicaprat	4,00		2,00	6,00	
Dicaprylylcarbonat		2,00	6,00		
Dimethicon Polydimethylsiloxan		0,50	1,00		
Phenylmethylpolysiloxan	2,00			0,50	2,00
Shea Butter		2,00			
PVP Hexadecencopolymer	0,50			0,50	1,00
Octoxyglycerin			1,00		0,50
Glycerin	3,00	7,50		7,50	2,50
Glycinsoja			1,50		
Tocopherolacetat	0,50		0,25		1,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,15	0,50	0,80	1,00	0,40
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Ethanol	3,00	2,00	1,50		1,00
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100

7. Gelcreme

Acrylat /C10-30 Alkylacrylat Crosspolymer	0,40
Polyacrylsäure	0,20
Xanthan Gummi	0,10
Cetearylalkohol	3,00
C12-15 Alkylbenzoat	4,00
Caprylic/Capric Triglycerid	3,00
Cyclisches Dimethylpolysiloxan	5,00
Dimeticon Polydimethylsiloxan	1,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,1

68

Glycerin	3,00
Natriumhydroxid	q.s.
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser	ad 100,0
pH-Wert eingestellt auf 6.0	

8. W/O-Creme

Polyglyceryl-3-Diisostearate	3,50
Glycerin	3,00
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate	3,50
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,25
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser	ad 100,0
Magnesiumsulfat	0,6
Isopropylstearat	2,0
Caprylether	8,0
Cetearylisononanoat	6,0

9. W/O/W-Creme

Glycerylstearat	3,00
PEG-100-Stearat	0,75
Behenylalkohol	2,00
Caprylic-/Capric-Triglycerid	8,0
Octyldodecanol	5,00
C12-15 Alkylbenzoat	3,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,5
Magnesiumsulfat (MgSO ₄)	0,80
Ethylendiamintetraessigsaeure	0,10
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.

Wasser	ad 100,0
pH-Wert eingestellt auf 6.0	

10. Sprayformulierung

Ethanol	28,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,10
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Propan/Butan 25/75	ad 100

11. Duschbad

Natriumlaurethsulfat	33,00
Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes (30%) Kollagen	11,00
Cocoamphodiacetat (30%)	5,00
PEG-7-Glyceryl Cocoat	2,00
Cocamid MEA	1,00
Natriumchlorid	0,50
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,05
Zitronensäure	0,02
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100

5

12. Haarkur

Hydroxypropylmethylcellulose	0,50
Cetrimoniumbromid	1,00
Glycerin	3,00
Cetearylalkohol	2,50
Benzophenon-4	0,4
Glycerylstearat	2,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,1
Konservierungsmittel, Parfüm, pH-	q.s.

Einstellung	
Wasser	ad100
Der pH-Wert wird auf 3,5 eingestellt.	

13. Haarspülung

Behentrimoniumchlorid	1,00
Glycerin	3,00
Benzophenon-4	0,25
Hydroxyethylcellulose	0,20
Cetearylalkohol	3,00
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,2
Folsäure	0,80
Konservierungsmittel, Parfüm, pH-Einstellung	q.s.
Wasser	ad 100
Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt.	

14. Conditioner-Shampoo mit Perlglanz

	1	2	3
Polyquaternium-10	0,5	0,5	0,5
Natriumlaurethsulfat	9,0	9,0	9,0
Benzophenon-3		0,5	
Benzophenon-4			0,4
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5
Perlglanzmittel	2,0	2,0	2,0
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,06	0,15	0,01
Dinatrium EDTA	0,1	0,2	0,15
Konservierungsmittel, Parfüm, Verdicker, pH-Einstellung und Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Der pH-Wert wird auf 6 eingestellt.			
-------------------------------------	--	--	--

15. klares Conditioner-Shampoo

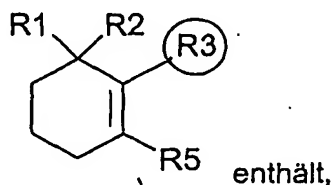
	1	2	3
Polyquaternium-10	0,5	0,5	0,5
Benzophenon-4		0,4	
2-Ethylhexyl Methoxyzinnamat			0,2
Natriumlaurethsulfat	9,0	9,0	9,0
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,02	0,05	0,05
Iminodibernsteinsäure, Na-Salz	0,2	0,3	0,8
Konvertierungsmittel, Parfüm, Verdicker, pH-Einstellung und Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0
Der pH-Wert wird auf 6 eingestellt.			

16. klares Light-Shampoo mit Volumeneffekt

	1	2	3
Natriumlaurethsulfat	10,0	10,0	10,0
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5
6-Methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on	0,5	0,6	0,3
Dinatrium EDTA	0,2	0,15	0,7
Konvertierungsmittel, Parfüm, Verdicker, pH-Einstellung und Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0
Der pH-Wert wird auf 5,5 eingestellt.			

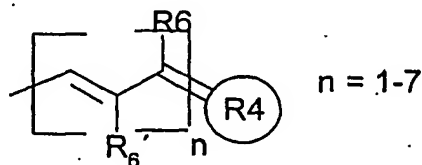
Patentansprüche

1. Mittel zur Anwendung auf der Haut und/oder dem Haar, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel ein oder mehrere 4-fach substituierte Cyclohexen-Verbindungen der Struktur

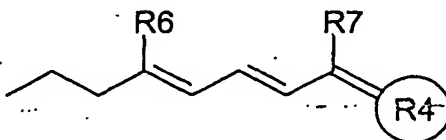


wobei die Reste

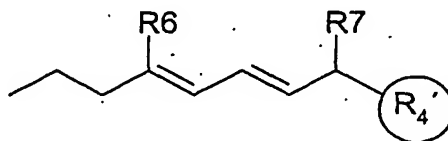
- R1, R2 und/oder R5 gewählt werden aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Iso-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxy und/oder Carbonsäurealkylester mit Alkylresten gewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl,
 - R3 gewählt wird aus der Gruppe der Verbindungsreste der Struktur (I) bis (XIX) mit
- (I)



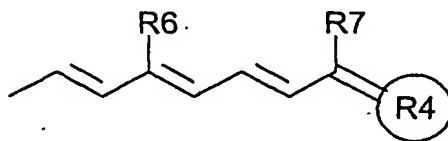
(II)



(III)

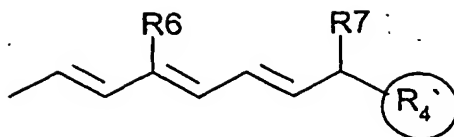


(IV)

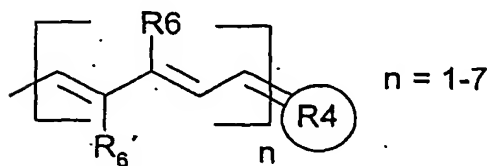


(V)

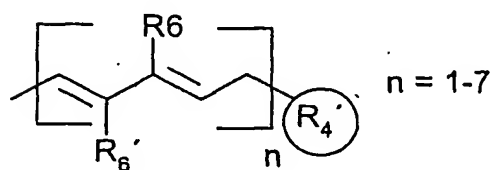
73



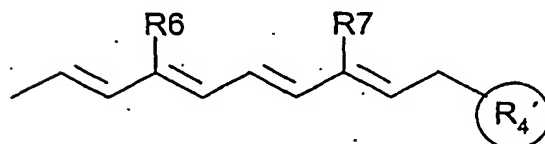
(VI)



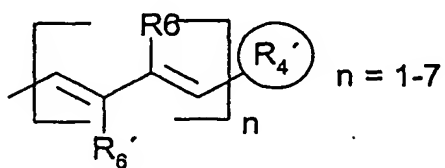
(VII)



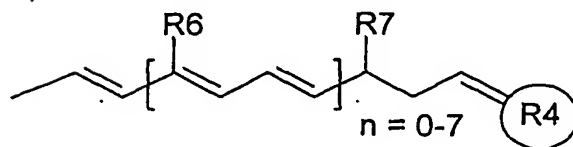
(VIII)



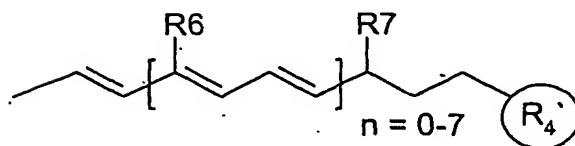
(IX)



(X)



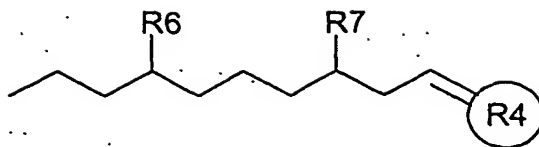
(XI)



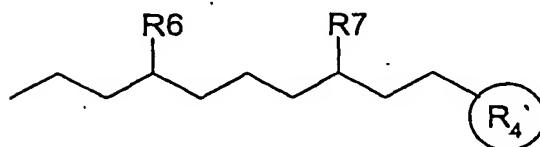
(XII)

74

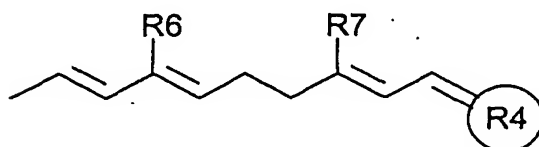
(XIII)



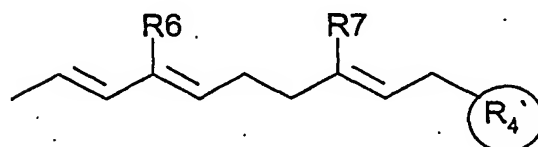
(XIV)



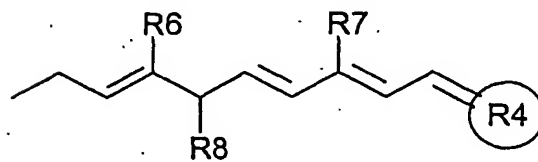
(XV)



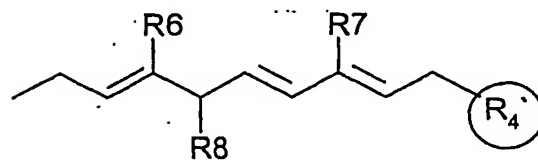
(XVI)



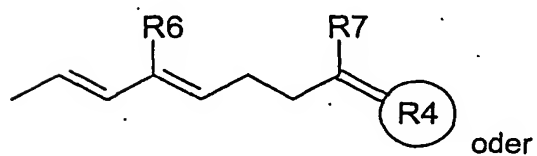
(XVII)

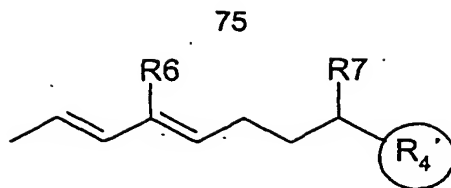


(XVIII)

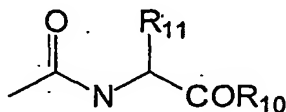
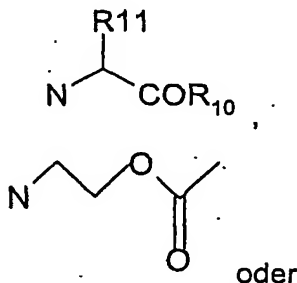


(XIX)



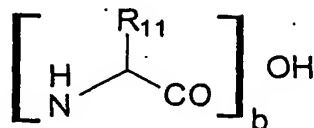


- R6, R6', R7 und/oder R8 gewählt werden aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxy und/oder Carbonsäurealkylester, wobei der Alkylrest gewählt wird aus Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl,
- R4 gewählt wird aus
 - Carbonylsauerstoff,
 - Aminosäureresten Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse oder Hcy,
 - Resten der Struktur $N-(CH_2)_x-OH$, $N-(CHR_9)_x-CH_2OH$, $N-(CHR_9)_x-OH$, $N-(CH_2)_x-OCOMe$, wobei jeweils $x = 1 - 10$, $N-OH$, oder
 - Resten der Struktur

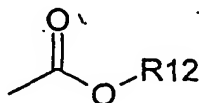


- R9 gewählt wird aus Wasserstoff und/oder Hydroxy,
- R11 gewählt wird aus Methyl-, Hydroxymethyl-, Wasserstoff, Prop-2-yl-, Isobutyl-, But-2-yl-, Pyrrolidin-1,2-diyl-, 1H-Indol-3-yl-methyl-, Benzyl-, 2-(Methylthio)ethyl-, 4-Hydroxy-benzyl-, 1-Hydroxyethyl-, Mercaptomethyl-, 2-Amino-2-oxoethyl-, Carboxymethyl-, Carboxyethyl-, 4-Aminobutyl-, 3-[[Amino(imino)methyl]amino}propyl-, 3-Amino-3-oxopropyl-, Wasserstoff und N-Me, 3-Aminopropyl-, Ethyl-, 1H-Imidazol-4-yl-methyl-, Butyl-, Propyl-, 4-Amino-3-hydroxy-butyl-, 4-Hydroxy-pyrrolidin-1,2-diyl-, Hydroxyethyl-, oder 2-Mercaptoethyl-,
- R10 gewählt wird aus
 - Hydroxy- (-OH),

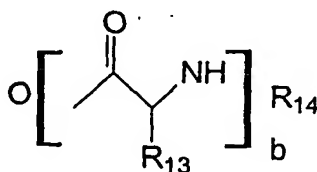
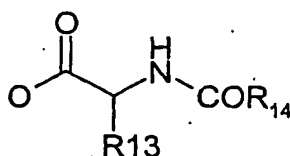
- peptidisch N-verknüpfte-Aminosäureresten gewählt aus Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse oder Hcy,
- Resten der Struktur



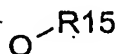
mit $b = 1 - 6$, oder



- R12 gewählt wird aus Mono- bis Polysaccharide, bevorzugt einheitliche und/oder gemischte Mono-, Di- oder Trisaccharide, bevorzugt Glucose, Glycerose, Erythrose, Threose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose, Allose, Altrose, Galactose, Gulose, Idose, Mannose oder Talose;
- R4' gewählt wird aus
 - Aminosäureresten Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse, Hcy oder
 - Resten der Struktur



mit $b = 1 - 6$, oder



- R13 gewählt wird aus Methyl-, Hydroxymethyl-, Wasserstoff, Prop-2-yl-, Isobutyl-, But-2-yl-, Pyrrolidin-1,2-diyl-, 1H-Indol-3-yl-methyl-, Benzyl-, 2-(Methylthio)ethyl-, 4-Hydroxy-benzyl-, 1-Hydroxyethyl-, Mercaptomethyl-, 2-Amino-2-oxoethyl-, Carboxymethyl-, Carboxyethyl-, 4-Aminobutyl-, 3-[[Amino(imino)methyl]amino]propyl-, 3-Amino-3-oxopropyl-, Wasserstoff und N-Me, 3-Aminopropyl-, Ethyl-, 1H-Imidazol-4-

- yl-methyl-, Butyl-, Propyl-, 4-Amino-3-hydroxy-butyl-, 4-Hydroxy-pyrrolidin-1,2-diyl-, Hydroxyethyl-, und/oder 2-Mercaptoethyl-,
- R14 gewählt wird aus Hydroxy- (-OH), Wasserstoff (-H) und/oder peptidisch O-verknüpfte Aminosäurereste gewählt aus Ala, Ser, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Trp, Phe, Met Tyr, Thr, Cys, Asn, Asp, Glu, Lys, Arg, Gln, H, Orn, Sar, Hyl, Hyp, Hse, Hcy, bevorzugt Ala, Ser oder Gly und
 - R15 gewählt wird aus Mono-bis Polysaccharide, bevorzugt einheitliche und gemischte Mono-, Di- oder Trisaccharide, bevorzugt Glucose, Glycerose, Erythrose, Threose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose, Allose, Altrose, Galactose, Gulose, Idose, Mannose oder Talose.
2. Mittel nach Anspruch 1 zur Steigerung der Hautbräunung und/oder Melanin-Synthese in der Haut und/oder dem Haar.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung, eine Polymermatrix, eine Haut- und/oder Wundauflage, ein Pflaster, ein Tuch oder Pad, ein Spray oder eine Textille ist.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung ist.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- R1, R2, R5, R6, R7 und/oder R8 Methylreste sind,
 - R4 Carbonylsauerstoff ist und
 - R3 gewählt wird aus den Verbindungsresten
 - o (I) mit $n = 1$ oder 2 und $R6' = \text{Wasserstoff oder Methyl}$
 - o (II) mit $R4 = \text{Carbonylsauerstoff}$,
 - o (III) mit $R4' = \text{O-glycosyl}$,
 - o (IV), mit $R4 = \text{Carbonylsauerstoff}$,
 - o (V) mit $R4' = \text{O-glycosyl}$,
 - o (VI) mit $n = 1$ oder 2 und $R6' = \text{Wasserstoff oder Methyl}$,
 - o (VII) mit $n = 1, 2$ oder 3 und $R6' = \text{Wasserstoff oder Methyl}$, $R4' = \text{O-glycosyl}$,
 - o (VIII) mit $R4' = \text{O-glycosyl}$,

- (IX) mit $n = 1, 2$ oder 3 und $R_6' =$ Wasserstoff oder Methyl, $R_4' =$ O-glycosyl,
 - (X) mit $n = 0, 1, 2$ oder 3
 - (XI) $n = 0, 1, 2$ oder 3 und $R_4' =$ O-glycosyl,
 - (XII),
 - (XIII) mit $R_4' =$ O-glycosyl,
 - (XIV),
 - (XV) und $R_4' =$ O-glycosyl,
 - (XVI),
 - (XVII) $R_4' =$ O-glycosyl,
 - (XVIII) und/oder
 - (XIX) $R_4' =$ O-glycosyl
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere 4-fach substituierte Cyclohexen-Verbindungen gewählt werden aus
- (I) (3E)-3-methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-on, N-[(2E)-1,2-dimethyl-3-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)prop-2-en-1-ylidene]-L-alanin, (3E,5E,7E)-3,6,7-trimethyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5,7-trien-2-on, N-[(2E,4E,6E)-1,2,5,6-tetramethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]-L-alanin, (3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one, (2E,3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-one oxime,
 - (II) (3E,5E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-on, N-[(2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]-L-alanin, N-[(2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]-L-alanyl-L-alanin, 2-[[[(1E,2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]amino]ethanol, (2E,3E,5E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5-dien-2-one oxim, 2-[[[(1E,2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-ylidene]amino]ethyl acetat,
 - (III) (2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-yl-D-glucose pyranosid, (2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-yl 4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid, (2E,4E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4-dien-1-yl L-alanyl-L-alaninat,

- (IV) 3-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-octa-3,5,7-trien-2-on, *N*-[(2*E*,4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1*E*,2*E*,4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]amino]ethanol, (2*E*,3*E*,5*E*,7*E*)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-3,5,7-trien-2-one oxim, 2-[[[(1*E*,2*E*,4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-ylidene]amino]ethyl acetat,
- (V) (2*E*,4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-yl D-glucopyranosid, (2*E*,4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-yl 4-*O*-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid, (2*E*,4*E*,6*E*)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-2,4,6-trien-1-yl L-alanyl-L-alaninat,
- (VI) (2*E*, 4*E*)-3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl-1-enyl)-penta-2,4-dienal, *N*-[(2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1*E*,2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-ylidene]amino]ethanol, (2*E*,4*E*,6*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,6,8,10-pentaenal, *N*-[(2*E*,4*E*,6*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,6,8,10-pentaen-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1*E*,2*E*,4*E*,6*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,6,8,10-pentaen-1-ylidene]amino]ethanol,
- (VII) [(2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-yl L-alanyl-L-alaninat, (2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-yl D-glucopyranosid, (2*E*,4*E*)-3,4-dimethyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)penta-2,4-dien-1-yl 4-*O*-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid, (2*E*,4*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,8,10-tetraen-1-yl L-alanyl-L-alaninat, (2*E*,4*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,8,10-tetraen-1-yl D-glucopyranosid, (2*E*,4*E*,8*E*,10*E*)-3,4,9,10-tetramethyl-11-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)undeca-2,4,8,10-tetraen-1-yl 4-*O*-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid,
- (VIII) *O*-[Glycosyl]-Retinol, (*O*-1,4-Diglycosyl)-Retinol,
- (IX) (1*E*,3*E*)-2,3-dimethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)buta-1,3-dien-1-yl D-glucopyranosid, (1*E*,3*E*)-2,3-dimethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)buta-1,3-dien-1-yl 4-*O*-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid, (1*E*,3*E*)-2,3-

- dimethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)buta-1,3-dien-1-yl-L-alanyl-L-alaninat,
- (X) (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-enal, N-[(4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1E,4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-ylidene]amino]ethanol, 13,14-dihydroretinal, N-[(4E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-4,6,8-trien-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1E,4E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-4,6,8-trien-1-ylidene]amino]ethanol,
- (XI) (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl D-glucopyranosid, (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl-4-O-β-D-glucopyrano-syl-D-glucopyranosid, (4E)-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-yl L-alanyl-L-alaninat, O-(L-alanyl-L-alanyl)-13,14-dihydroretinol,
- (XII) 7,8,9,10,11,12,13,14-octahydroretinal, N-[3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nonylidene]-L-alanin, 2-[[[(1E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nonylidene]amino]ethanol,
- (XIII) O-(L-alanyl-L-alanyl)-7,8,9,10,11,12,13,14-octahydroretinol,
- (XIV) 11,12-dihydroretinal, N-[(2E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,6,8-trien-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1E,2E,6E,8E)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,6,8-trien-1-ylidene]amino]ethanol,
- (XV) O-(L-alanyl-L-alanyl)-11,12-dihydroretinol,
- (XVI) (8E)-10-methyl-7,10-dihydroretinal, N-[(2E,4E,7E)-3,6,7-trimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,4,7-trien-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1E,2E,4E,7E)-3,6,7-trimethyl-9-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)nona-2,4,7-trien-1-ylidene]amino]ethanol,
- (XVII) (8E)-O-(L-alanyl-L-alanyl)-10-methyl-7,10-dihydroretinol,
- (XVIII) (5E,7E)-6-methyl-8-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)octa-5,7-dien-2-on, N-[(4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-ylidene]-L-alanin, 2-[[[(1E,4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-ylidene]amino]ethanol,
- (XIX) (4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-yl D-glucopyranosid, (4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-yl 4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranosid und/oder

(4E,6E)-1,5-dimethyl-7-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)hepta-4,6-dien-1-yl
L-alanyl-L-alaninat.

7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an 4-fach substituierten Cyclohexen-Verbindungen zwischen 0,0001 und 30 Gew.%, insbesondere zwischen 0,01 und 10 Gew.%, besonders vorteilhaft zwischen 0,02 und 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, bevorzugt der kosmetischen Zubereitung, beträgt.
8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die 4-fach substituierten Cyclohexen-Verbindungen in verkapselter Form enthalten sind.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verkapselungsmaterial aus Kollagenmatrices, cyclischen Oligosacchariden, alpha-, beta-, HP-beta-, random-Me-beta- oder gamma-Cyclodextrin, Cellulose, Gelatine, Wachsmatrices oder Liposomen besteht.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein UVA-Filter und/oder mindestens ein UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten ist.
11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Antioxidantien mit einem Anteil von 0,001 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.%, insbesondere 0,1 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, bevorzugt einer kosmetischen Zubereitung, zugesetzt sind.
12. Kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung nach einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Füllstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse, Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikon-derivate, Moisturizer, Vitamine, Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch

wirksame Substanzen, Medikamente oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung enthalten sind.

13. Zubereitung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Glycerin als Moisturizer im Bereich von 0,05 - 30 Gew.%, besonders bevorzugt 1 - 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Zubereitung, zugesetzt ist.
14. Kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung nach einem der Ansprüche 3 bis 13 in Kombinationen mit
- Wirkstoffen, die den Zustand der Haut positiv beeinflussen, insbesondere Wirkstoffe zur positiven Beeinflussung der Altershaut, insbesondere in Kombination mit Blochinone, insbesondere Ubichinon Q10, Kreatin, Kreatinin, Carnitin, Biotin, Isoflavon, Cardiolipin, Liponsäure, Anti Freezing Proteine, Hopfen- und Hopfen-Malz-Extrakte,
 - fördernden Mitteln zur Restrukturierung des Bindegewebes, insbesondere Isoflavonoide,
 - Wirkstoffen zur Unterstützung der Hautfunktionen bei trockener Haut, insbesondere Vitamin C, Biotin, Carnitin, Kreatin, Propionsäure, Grüntee-Extrakte, Eucalyptusöl, Harnstoff und Mineralsalze, insbesondere NaCl, Meeresmineralien sowie Osmolyte,
 - Wirkstoffen zur Linderung und/oder positiven Beeinflussung von irritativen Hautzuständen, insbesondere Sericoside, verschiedene Extrakte des Süssholzes, Licochalcone, insbesondere Licochalcone A, Silymarin, Silyphos, Dexpanthenol,
 - Inhibitoren des Prostaglandinstoffwechsels, insbesondere der Cyclooxygenase und des Leukotrienstoffwechsels, insbesondere der 5-Lipoxygenase oder 5-Lipoxygenase Inhibitor Proteins, FLAP,
 - Modulatoren der Pigmentierung, insbesondere Tyrosinsulfat, Dioic acid (8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure, Liponsäure, Liponamid, verschiedene Extrakte des Süssholzes, Kojisäure, Hydrochinon, Arbutin, Fruchtsäuren, insbesondere Alpha-Hydroxy-Säuren (AHAs), Bearberry (Uvae ursi), Ursolsäure, Ascorbinsäure, Grüntee-Extrakte, Aminoguanidin, Pyridoxamin und/oder
 - Wirkstoffen, die eine verstärkte oder schnellere Bräunung der Haut herbeiführen, insbesondere Advanced Glycation Endproducts (AGE), Lipofuscine, NukleinsäureOligonukleotide, Purine, Pyrimidine, NO-freisetzende Substanzen.

15. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in einem oder als wässriges System und/oder Tensidzubereitung zur Reinigung und/oder Pflege der Haut und/oder der Haare.
16. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 3 bis 14 als Mehrfachemulsion, Mikroemulsion, Pickering-Emulsion oder sprühbare Emulsion.
17. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 3 bis 14 als Presun-, einer Sonnenschutz- oder einer Aftersunformulierung.
18. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur topischen Anwendung auf Haut und/oder Haaren.
19. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Bräunung der Haut.
20. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Pflege der Haut.
21. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Schutz der Haut und/oder dem Haar vor schädigenden UV-Strahlen.
22. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Steigerung der Melaninsynthese in der Haut.
23. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verlängerung der Braunfärbung der Haut.
24. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Schutz der Haut vor oxidativem Streß.
25. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Schutz der Haut vor chronologischer und lichtbedingter Hautalterung.
26. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Intensivierung der Haarfarbe.

27. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verhinderung des Ergrauen der Haare und/oder zum Schutz vor dem sonnenlichtbedingtem Ausbleichen der Haare.
28. Verwendung der Zubereitung nach einem der Ansprüche 3 bis 14 als Duschgel, Shampoo, Conditioner, Haarpflegekur, Haarspülung, Haartonic, Haarspray, Make-up, Hautschutz-, Gesichts-, Reinigungs-, Sonnenschutz-, Nähr-, Tages- oder Nachtcreme, -gel, oder -lotion oder Cleansing-Zubereitung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06 A61K7/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) & JP 10 158290 A (NISSHIN OIL MILLS LTD:THE), 16 June 1998 (1998-06-16) abstract	1-7, 18, 20, 28
X	WO 02/36088 A (HELTOVICS GABOR ; MATTILA JILL MAUREEN (GB); PROCTER & GAMBLE (US)) 10 May 2002 (2002-05-10) page 1, line 5 - line 21 page 19, line 4; examples III, V, VI, VII, VIII	1-7, 12, 18
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2004

Date of mailing of the international search report

26/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Donovan-Beermann, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007656

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/080011 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 2 October 2003 (2003-10-02) page 1, line 3 - line 5 page 9, line 6 page 15, line 1 - line 23; claim 5; examples	1-7, 15, 18
P,A	WO 03/080015 A (BEIERSDORF AG ; MUNDT CLAUDIA (DE); WOLBER RAINER (DE); BATZER JAN (DE) 2 October 2003 (2003-10-02) the whole document	1
A	WO 02/15870 A (BEIERSDORF AG ; BERENS WERNER (DE); STAEB FRANZ (DE); WOLBER RAINER (D) 28 February 2002 (2002-02-28) page 7, line 9 - page 8, line 28; claims	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007656

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10158290	A	16-06-1998	NONE	
WO 0236088	A	10-05-2002	EP 1203577 A1	08-05-2002
			AU 2868102 A	15-05-2002
			EP 1331920 A1	06-08-2003
			WO 0236088 A1	10-05-2002
			US 2004091628 A1	13-05-2004
WO 03080011	A	02-10-2003	WO 03080011 A1	02-10-2003
			US 2003185867 A1	02-10-2003
WO 03080015	A	02-10-2003	DE 10212865 A1	09-10-2003
			WO 03080015 A1	02-10-2003
WO 0215870	A	28-02-2002	DE 10041482 A1	07-03-2002
			WO 0215870 A2	28-02-2002
			EP 1311234 A2	21-05-2003
			US 2004076597 A1	22-04-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007656

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/06 A61K7/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) & JP 10 158290 A (NISSHIN OIL MILLS LTD:THE), 16. Juni 1998 (1998-06-16) Zusammenfassung	1-7, 18, 20, 28
X	WO 02/36088 A (HELTOVICS GABOR ; MATTILA JILL MAUREEN (GB) ; PROCTER & GAMBLE (US)) 10. Mai 2002 (2002-05-10) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 21 Seite 19, Zeile 4; Beispiele III, V, VI, VII, VIII	1-7, 12, 18

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 581 & Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 65 1 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Donovan-Beermann, T

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007656

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03/080011 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 5 Seite 9, Zeile 6 Seite 15, Zeile 1 - Zeile 23; Anspruch 5; Beispiele -----	1-7, 15, 18
P,A	WO 03/080015 A (BEIERSDORF AG ; MUNDT CLAUDIA (DE); WOLBER RAINER (DE); BATZER JAN (DE) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) das ganze Dokument -----	1
A	WO 02/15870 A (BEIERSDORF AG ; BERENS WERNER (DE); STAEB FRANZ (DE); WOLBER RAINER (D) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Seite 7, Zeile 9 - Seite 8, Zeile 28; Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 10158290	A	16-06-1998	KEINE		
WO 0236088	A	10-05-2002	EP	1203577 A1	08-05-2002
			AU	2868102 A	15-05-2002
			EP	1331920 A1	06-08-2003
			WO	0236088 A1	10-05-2002
			US	2004091628 A1	13-05-2004
WO 03080011	A	02-10-2003	WO	03080011 A1	02-10-2003
			US	2003185867 A1	02-10-2003
WO 03080015	A	02-10-2003	DE	10212865 A1	09-10-2003
			WO	03080015 A1	02-10-2003
WO 0215870	A	28-02-2002	DE	10041482 A1	07-03-2002
			WO	0215870 A2	28-02-2002
			EP	1311234 A2	21-05-2003
			US	2004076597 A1	22-04-2004